Aus dem Hygienischen Institut der Universität
Marburg/Lahn
Direktor : Prof. Dr. Pfannenstiel

Die Erprobung geeigneter Verfahren zur Unschädlichmachung von Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde in der gesamten Medizin
der Hohen Medizinischen Fakultät der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von
Hans Klein
cand. med.
Feldwebel in einer Studentenkompanie (med.)

R. USIV
BIBLIOTHEK
LEIPZIG

Marburg/Lahn 1943

Buchdruckerei A. Hasselbeck, Hamm (Westf.), Martin-Luther-Straße 11 a

Aus dem Hygienischen Institut der Universität
Marburg/Lahn
Direktor : Prof. Dr. Pfannenstiel

Die Erprobung geeigneter Verfahren zur Unschädlichmachung von Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde in der gesamten Medizin
der Hohen Medizinischen Fakultät der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von
Hans Klein
cand. med.
Feldwebel in einer Studentenkompanie (med.)

Marburg/Lahn 1943

Buchdruckerei A. Hasselbeck, Hamm (Westf.), Martin-Luther-Straße 11 a

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der
Philipps-Universität zu Marburg/Lahn.

Angenommen von der Medizinischen Fakultät Marburg/Lahn

am : 27. Juni 1944

Referent : Professor Dr. Pfannenstiel.

Meinen lieben Eltern !

Die Erprobung geeigneter Verfahren zur Unschädlichmachung von Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken.

Einleitung : Die Abwässer aus Sprengstoff-Fabriken :

a) Beschaffenheit, unter Berücksichtigung normaler Verhältnisse.
b) Giftwirkung.
c) Hygienische Forderungen.

Versuchsanordnung : Die Erprobung geeigneter Verfahren zur Unschädlichmachung :

a) Qualitative Analyse.
b) Quantitative Analyse.
c) Ergebnisse der Abwasseruntersuchung.
d) Filtration auf adsorptiver Grundlage.
e) Durchführung des Adsorptionsverfahrens.
f) Ergebnisse der Reihenuntersuchung.
g) Reihenversuche mit Aktivkohle I.
h) Zusammenfassung.

Tabellarische Zusammenstellung und graphische Darstellung.

Die Erprobung geeigneter Verfahren zur Unschädlichmachung von Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken.

Einleitung :

Die natürlichen Wasservorkommen dienen zur Deckung des Wasserbedarfs des Menschen und der tierischen und pflanzlichen Lebewesen. Die hygienische Überwachung der Wasserversorgung ist daher von größter Bedeutung für die Erhaltung der Volksgesundheit und stellt einen wesentlichen Teil allgemeiner Gesundheitspflege, der Seuchenbekämpfung und wirtschaftlich-industrieller Belange dar. Sie ist eine der Hauptaufgaben der Hygienischen Institute, die als Forschungs- und Lehrstätten von jeher sich der Wasserbegutachtung annahmen, diese gefördert, praktisch ausgebaut und als Lehrgegenstand für die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses nutzbar gemacht haben.

Wasser als solches und gleich welcher Art kommt nun nicht immer in reinem Zustande vor. Oberflächenwasser aus Flüssen, Bächen, Seen, aber auch Quell-, sogar Grundwasser kann verunreinigt sein durch Meteorwässer selbst, Kanal- und Spüljauchen der Dörfer und Städte sowie durch die Abläufe aus Industrie und Bodenwirtschaft. Verunreinigtes natürliches Wasser, das also durch Zusätze chemisch oder mechanisch eine nachteilige Veränderung erfahren hat, bezeichnet man deshalb ganz allgemein als Abwasser.

Abwasser enthält meist Stoffe, die gesundheitsschädliche Eigenschaften entfalten können : menschliche und tierische Ausscheidungen, Fabrikabfälle, Müll jeder Art und viele andere Verunreinigungen. In allen diesen Stoffen sind nicht nur anorganische und organische Substanzen enthalten, sondern auch saprophytische und pathogene Keime zu vermuten. Dazu kommen noch die aus Industrie und Gewerbe stammenden, für technische Zwecke (z. B. Wäschereien etc.) schädlichen Stoffe : Eisen, Mangan, Phenole, Sulfitabwässer und andere chemische Verbindungen. Abwasser ist demnach von einem weiteren Gebrauch auszuschließen, wenn nicht vorher eine Reinigung und Befreiung von allen Fremdstoffen vorgenommen wird.

Die Reinigung von Wasser kann erfolgen :

1. durch Selbstreinigung,
2. durch mechanische Reinigung,
3. durch physikalische Reinigung,
4. durch chemische Reinigung,
5. durch biologische Reinigung.

Die Selbstreinigung ist ein natürlicher Vorgang und hängt von der Wassermenge und der Strömungsgeschwindigkeit ab : Absetzung der suspendierten Bestandteile, Mitreißung von Mikroorganismen, Bildung von Erdverbindungen unlöslicher Art. Die mechanische Reinigung steht als einleitendes Verfahren der physikalischen und chemischen Reinigung voran, diese selbst erfolgt durch Sandfiltration, Filter verschiedenster Art, durch Entfernung mineralischer Substanzen und durch eine chem.-physikalische Aufbereitung (Chlorung, Ozonierung, Bestrahlung usw.). Eine biologische Reinigung erfolgt durch die Tätigkeit von tierischen Wasserbewohnern und Kleinlebewesen.

Diese verschiedenen Möglichkeiten der Wasserreinigung haben in der Praxis als Einzel- oder Kombiniert-Verfahren Anwendung bei der Herstellung von Reinigungsanlagen gefunden, von denen folgende als gebräuchlich zu nennen sind :

1. Absitzbecken,
2. Faulräume,
3. Verfahren mit belebtem Schlamm,
4. Rieselfelder,
5. Tropf- und Oxydationskörper,
6. Füllkörper,
7. Klär- und Filteranlagen verschiedenster Art (Berkefeld u. a.).

Nach der Reinigung werden die Abwässer in der Regel in Flußläufe oder Bäche (Vorfluter), Seen oder Fischteiche abgeleitet oder aber zur Versickerung gebracht. Eine Ableitung ohne Klärung kann höchstens dort erfolgen, wo die Menge der Abfallstoffe gering, der Querschnitt und die Geschwindigkeit des Vorfluters groß ist, weil dann in relativ kurzer Zeit eine Selbstreinigung vor sich gehen kann. Im allgemeinen stellt aber die Forderung, daß die Abwässer vor ihrer Einleitung gereinigt werden, eine hygienische Notwendigkeit dar.

Im Vorliegenden war nun aus Gründen einer vergleichenden Betrachtung von Abwässern die Rede, wie sie überall vorkommen und somit im Bereich einer gewissen, allerdings je nach der Beschaffenheit schwankenden Norm liegen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Abwässern, die ein völlig von einer als Norm zu nehmenden Beschaffenheit abweichendes Verhalten zeigen, da nicht nur ihre Zusammensetzung als solche eine andere ist, sondern sie zugleich Stoffe enthalten, die giftig und damit in höchstem Maße schädlich sind, die sich außerdem von den Abwässern aller Art dadurch unterscheiden, daß die in ihnen enthaltenen Stoffe durch bis jetzt gebräuchliche Klär-, Filter- und Entgiftungsanlagen nicht entfernt und unschädlich gemacht werden können. Ihre Ableitung ohne vorhergehende Reinigung stellt daher eine besondere Gefahrenquelle dar.

Bei dieser Art von Abwässern handelt es sich in erster Linie um solche, die aus der chemischen Industrie hervorgehen, insbesondere aber um die Abwässer aus Sprengstoff-Fabriken. Die Sprengstoff-Fabrikation hat ja gerade in den letzten Jahren einen großen Umfang angenommen.In demselben Verhältnis ist zugleich die Menge der Abwasserproduktion gestiegen. Die Abwässerindustrie dieses Fabrikationszweiges nimmt daher heute einen breiten Raum in der Gesamtindustrie ein. Die Frage der Unschädlichmachung dieser Abwässer ist aus diesem Grunde eine vordringliche.

Die Abwässer aus Sprengstoff-Fabriken enthalten vorwiegend organische Stoffe, daneben in geringem Prozentsatz anorganische (besonders Nitrate, Nitrite, Sulfate, mitunter Sulfite, und Calciumsalze). Pathogene Keime sind im allgemeinen nicht vorhanden. Die bei der Herstellung von Sprengstoffen entstehenden Abwässer führen ja Anteile derselben nach Auswaschung in ungelöstem und — soweit sie löslich sind — auch in gelöstem Zustand mit sich. Auf Grund ihrer Zusammensetzung zeigen sie mehr oder weniger stark saure oder schwach saure bis neutrale Reaktion. Es handelt sich bei diesen Stoffen in erster Linie um organische Nitroverbindungen.

A: Aufstellung der in den Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken vorkommenden organischen Verbindungen:

I. Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Nitroverbindungen.
   1. Die Benzolreihe (einfachste arom. Kohlenwasserstoffverbindungen) und ihre Nitroverbindungen.
   2. Phenole (aromatische Alkohole) und ihre Nitroverbindungen.
   3. Aromatische Carbonsäuren und ihre Nitroverbindungen.
   4. Aromatische Amine und ihre Nitroverbindungen.
   5. Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen und deren Nitroverbindungen.
   6. Die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre Nitroverbindungen.

II. Gruppe der Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine) und ihrer Nitroverbindungen.
   1. Die Methanreihe (einfachste aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen) und ihre Nitroverbindungen.
   2. Einfache organische Säuren.

B: Physikalisch-chemische Angaben über die organischen Verbindungen und ihre Nitroderivate:

A I:

Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Nitroverbindungen.

1. Die Benzolreihe und ihre Nitroverbindungen:

a: Benzol: Carbozyklische Verbindung, indifferenter (neutraler) Bestandteil des Teers. Bewegliche, farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Giftig.

Nitrobenzol: Carbozyklische Verbindung, eine Nitrogruppe enthaltend, neutral, farblose, bittermandelartig riechende Flüssigkeit. In Wasser unlöslich (bzw. schwer löslich), löslich in Aether. Giftig.

Dinitrobenzol: Carbozyklische Verbindung, zwei Nitrogruppen enthaltend, neutral, o-m-p-Form. Kristallinisch, fest, hart, gelbe Farbe. Giftig. Wenig wasserlöslich, löslich in Aether.

Trinitrobenzol : Carbozyklische Verbindung, drei Nitrogruppen enthaltend. Weiße Blättchen oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Giftig.

Dinitrochlorbenzol : Klare, hellgelbe Kristalle. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Aether. Übertrifft das Dinitrobenzol bedeutend an Giftigkeit.

Trinitrochlorbenzol : Farblose Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Giftiger als Trinitrobenzol.

b : Toluol : Das folgende Homologe des Benzols, durch Einführung einer Methylgruppe entstanden : Methylbenzol. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether. Neutral. Giftig, aber weniger als Benzol.

Nitrotoluol : Enthält eine Nitrogruppe, neutral. Drei isomere Formen möglich : o-m-p-Form. O-m-Form : gelbliche Flüssigkeit, p-Form : farblose Prismen. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Giftig.

Dinitrotoluol : Wichtig lediglich die α-Form (m-Dinitrotoluol). In reiner Form : lange, monokline Nadeln, in technischer Form : gelbliche Kristallkuchen. Neutral. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Giftig.

Trinitrotoluol : Enthält drei Nitrogruppen, wichtig lediglich die α-Form. Neutral. In Wasser praktisch nicht löslich, leicht löslich in Aether. Giftig.

2. Phenole (aromatische Alkohole)* und ihre Nitroverbindungen :

a : Phenol : Ein aromatischer Alkohol : Monoxybenzol. Sauer. Farblose Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich, mischbar mit Aether. Giftig.

Nitrophenol : Drei isomere Formen : o-m-p-Form. Sauer. O-Form: lange, hellgelbe Nadeln, in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. P-Form : farblose Nadeln, in Wasser ziemlich, in Aether leicht löslich. Giftig.

Dinitrophenol : Zwei Nitrogruppen enthaltend, wichtig die α-Form. Gelbliche Tafeln. Sauer. In Wasser gering, in Aether leicht löslich. Giftig.

Trinitrophenol : Wichtig die α-Form — auch Pikrinsäure genannt. Feste, lange, gelbe Nadeln, bitterer Geschmack. Stark sauer. In Wasser ziemlich, in Aether leicht löslich. Schwach giftig.

b : Kresol : Das folgende Homologe des Phenols : Methylphenol oder auch Oxytoluol. Sauer.

Nitrokresol : Enthält eine Nitrogruppe. Sauer. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Dinitrokresol : Enthält zwei Nitrogruppen. Gelbe, ölige Flüssigkeit. Sauer. In Wasser wenig, in Aether gut löslich. Giftig.

Trinitrokresol : Drei Nitrogruppen enthaltend, am wichtigsten : m-Form. Feste, lange, gelbliche Nadeln. In Wasser kaum, in Aether gut löslich. Sauer. Schwach giftig.

* Anmerkung: Sämtliche Phenole und Kresole und ihre nitrierten Derivate sind in Gegenwart von Alkali (Kalk) leicht wasserlöslich.

3. Aromatische Carbonsäuren und ihre Nitroverbindungen :

Benzoesäure : Eine aromatische Carbonsäure : Benzolcarbonsäure. Sauer. Glänzende Nadeln. In Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Wenig giftig.

Nitrobenzoesäure : Eine Nitrogruppe enthaltend. Sauer. In Wasser gut, in Aether leicht löslich. Giftig.

Dinitrobenzoesäure : Enthält zwei Nitrogruppen. Sauer. In Wasser mäßig, in Aether leicht löslich. Giftig.

Trinitrobenzoesäure : Enthält drei Nitrogruppen. Rhombische Kristalle. In Aether und Wasser leicht löslich. Giftig.

4. Aromatische Amine und ihre Nitroverbindungen :

Anilin : Das einfachste aromatische Amin.

Trinitroanilin : Drei Nitrogruppen enthaltend. Giftig.

Hexanitrodiphenylamin : Zur Gruppe der Diphenylamin-Farbstoffe gehörend, ist ein Diprikylamin. Ein Körper von intensiv gelber Farbe, saure Eigenschaften. Giftig. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

5. Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen und deren Nitroverbindungen :

Naphthalin : Zwei kondensierte Benzolringe.

Nitronaphthalin : Wichtig die α-Form. Nadelförmige, gelbe Kristalle. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Aether. Giftig.

Dinitronaphthalin : Enthält zwei Nitrogruppen. In Wasser wenig, in Aether besser löslich. Giftig.

Trinitronaphthalin : Drei Nitrogruppen enthaltend. In Wasser und Aether kaum löslich. Giftig.

6. Die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre Nitroverbindungen :

Nitrophenolsulfosäure : Farblose Prismen. Sauer.

Dinitrotoluolsulfosäure : Zwei Nitrogruppen enthaltend. Sauer.

A II :

Gruppe der Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine und ihre Nitroverbindungen :

1. Die Methanreihe und ihre Nitroverbindungen :

Methan : Der einfachste Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe. Neutral.

Trinitromethan : Ein Nitrosubstitutionsprodukt des Methans, auch Nitroform genannt. Farblos, unangenehm riechend. In Wasser und Aether ziemlich leicht löslich. Schwach sauer.

Tetranitromethan : Enthält vier Nitrogruppen. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Neutral. Giftig.

2. Einfache organische Säuren :

Oxalsäure : Farblose Kristalle, leicht wasser- und aetherlöslich. Wird durch Kalk aus der wässerigen Lösung gefällt. Giftig.

Essigsäure : Mit Wasser und Aether leicht mischbare Flüssigkeit. Unschädlich.

Neben allen diesen aufgeführten Verbindungen ist ferner das Vorhandensein einer Reihe von anderen organischen Nitroverbindungen nicht auszuschließen. Unter anderem kommen zum Beispiel in Betracht :

Toluidine : Sie sind Amidotoluole. Giftig. Ihre Nitroderivate sind besonders schädlich.

Nitroglycerine : Ein bis drei Nitrogruppen enthaltend (Salpetersäureester des Glycerins).

C : Über die Giftigkeit der organischen Verbindungen und ihrer Nitroderivate :

Die unter A und B aufgeführten organischen Verbindungen und ihre Nitroderivate können für den Menschen und das Tier als organische Gifte betrachtet werden. Sie erfordern daher eine große Beachtung, weil durch sie Erkrankungen akuter und chronischer Art erzeugt werden können. Die Schädigungen selbst brauchen nicht in jedem Falle gleich auszusehen, weil es auf dem Gebiete der Giftwirkungen keine starren Gesetze der Erscheinungsformen gibt. Denn diese hängen ja ab von den Eigenschaften der betreffenden Stoffe, ihrer in zeitlich verschiedenem Maße sich verwirklichenden Beziehungen zu Teilen des lebenden Organismus und der Fähigkeit desselben, durch die natürlichen Ausscheidungsorgane die aufgenommenen Gifte mehr oder minder auszuscheiden. Die Grenzwerte für krankmachende oder den Tod hervorrufende Giftwirkungen können in Bezug auf Dosierung nur im Tierversuch, und auch da nur mit einiger Wahrscheinlichkeit, geliefert werden. Tödlich wirkende Giftdosen lassen sich leichter feststellen als kleinste, die noch eben gerade eine schädigende Einwirkung zeigen.

Abgesehen von der künstlichen Einverleibung von Giften durch Injektion kann ihre Aufnahme (Resorption) in den Organismus durch die Haut geschehen, die ja auf Grund ihres Baues normalerweise ein Schutzorgan darstellt. Die Überwindung des physiologischen Widerstandes der Haut kann aber durch viele Gifte erreicht werden, besonders durch solche, die flüssig sind (Lösung des Hautfettes, Eindringen in Blut- und Lymphbahn, Mitnahme von gleichzeitig vorhandenen anderen Stoffen), die die Haut verätzen oder in Entzündung versetzen (Freilegung der oberen Hautschichten, Aufhebung des Schutzes gegenüber tieferen gefäß- und nervenführenden Schichten) oder die durch innige Berührung oder länger dauernden Druck mit kleinsten Teilchen in die Haut gedrückt werden (Eindringung anschließend in Blut- und Lymphbahn). Alle diese Vorgänge können sich noch viel leichter von Schleimhäuten, Wunden,

serösen Häuten und parenchymatösem Gewebe aus vollziehen. Die Diagnose einer Vergiftung selbst ist am lebenden Organismus durch Anamnese, Symptomenbild, Krankheitsverlauf und durch Feststellung der Veränderungen an Sekreten, Exkreten, im Blutbild und im Stoffwechsel zu erschließen. Bei Leichen sind pathologisch - anatomische Veränderungen beweisend.

Eine Berücksichtigung dieser Angaben erfährt besondere Bedeutung im Hinblick auf die folgenden Ausführungen. Auch war es im Interesse der praktischen Arbeit vonnöten, darüber unterrichtet zu sein. Denn eine Einwirkung der giftigen Nitroverbindungen, namentlich wenn sie im leicht flüchtigen Aether gelöst sind, ein Eindringen in die Haut also besonders leicht vor sich gehen kann, ist zu vermeiden. In Berührungsfällen ist die Haut mit kaltem Wasser abzuwaschen. (Porenverschluß)

Spezielles über die Giftigkeit organischer Verbindungen und ihrer Nitroderivate :

Benzol : Resorption durch Haut, Schleimhäute, Wunden sowie durch Einatmen von Dämpfen und Trinken. Wirksam als Gift nur bei Aufnahme größerer Mengen : 0,5—10 ccm. Wirkt auf niedere Organismen abtötend. Bewirkt beim Menschen : Auflösung der roten Blutkörperchen, Schädigung des Knochenmarks (Fettlösung, die gelösten fettartigen Körperstoffe lagern sich in Herz, Leber und anderen Organen an und bedingen dadurch Funktionsstörungen), Auftreten lokaler Entzündungserscheinungen, Auftreten von Hodgkinschem Granulom. Vergiftungssymptome : Kopfschmerz, Schwindel, Erbrechen, Atem- und Kreislaufstörungen, leichte motorische zentrale Erregungen, denen ein Lähmungsstadium folgen kann. Die Schwere der akuten Symptome richtet sich nach den aufgenommenen Mengen. Wiederholte Vergiftungen rufen chronische Leiden hervor, bei denen es vor allem zu einer Schädigung der erythroblastischen Elemente kommt.
Eine Vielzahl anderer Erscheinungsformen konnte noch beobachtet werden.

Nitrobenzol : Resorption durch Haut-, Atmungs- und Verdauungsorgane. Giftige Dosis : 8—15 Tropfen (per os), tödliche Dosis : 20 Tropfen und mehr. Bewirkt : Kreislauf und Respirationsstörungen, Blutveränderungen. Das Blut verliert die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen infolge Veränderungen der roten Blutkörperchen und deren Farbstoff. Ferner können Gehirnlähmungen eintreten. Vergiftungssymptome : Oft blaugraues, durch Methämoglobinämie bedingtes Aussehen, allgemeine Körperschwäche mit Kopfschmerzen, Schwindel und Erbrechen, Benommenheit, die in ein Koma übergehen kann. Ferner treten auf : Sehstörungen verschiedenster Art, Schwerhörigkeit, Pulsschwäche, unregelmäßige Atmung, klonische, tonische und fibrilläre Zuckungen. Der Tod erfolgt in der Regel im Koma, dem gewöhnlich Krämpfe vorausgegangen sind. Die akuten Erscheinungen sind im allgemeinen recht schwer, ihnen können sich die chronischen anschließen, die ähnliche Bilder hervorrufen.

Dinitrobenzol : Resorption durch die Haut (besonders, wenn sie fettig ist) sowie von den Schleimhäuten aus. Wirksam

schon bei Aufnahme kleinster Mengen. Die ersten Vergiftungserscheinugen können erst nach vielen Stunden eintreten. Bewirkt : Blutveränderung (Methämoglobin). Ferner gehen die roten Blutscheiben in Blutschatten über. Auftreten von Lähmungen der gesamten Muskulatur, auch der Augenmuskulatur. Vergiftungssymptome : In leichten Fällen beobachtet man graublaue Verfärbung, Kopfschmerz, Schwindelgefühl, Übelkeit, Appetitlosigkeit, Stuhlverhaltung, Brennen auf der Haut und Schleimhäuten. In schweren Fällen zeigen sich dieselben Symptome. Dazu treten Angstgefühl, Empfindungsstörungen, Ohrensausen, Zukkungen und Krampfzustände, Leber- und Milzschwellung. Später, unter Nachlassen der Sensibilität, kommen Lähmungserscheinungen mit Erbrechen und Geruch des Erbrochenen nach Bittermandelöl hinzu. Ferner findet man Herz- und Atemstörungen. Das Sehvermögen ist oft verändert. Der Tod kann im Anschluß an tiefe Bewußtlosigkeit erfolgen. Den akuten Vergiftungen können sich chronische anschließen, die ebenfalls recht schwere Erscheinungsformen zeigen. Leichenbefunde haben ergeben : Verfärbung von Haut- und Schleimhäuten, starke Blutüberfüllung aller Organe, besonders im Gehirn und an den weichen Hirnhäuten, Lungenödem. Vereinzelt fand man pneumonische Herde, eitrige Bronchitis, Fettherz und, als Zeichen einer chronischen Vergiftung, eine Leberverfassung wie bei der akuten gelben Leberatrophie.

Trinitrobenzol : Ruft im allgemeinen dieselben Erscheinungen wie bei Dinitrobenzol hervor.

Die Giftwirkungen der verschiedenen Nitrobenzole sind einander sehr ähnlich (in qualitativer Hinsicht), quantitativ bestehen insofern Unterschiede, als die einzelnen Verbindungen um so giftiger sind, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Ähnliches gilt auch für die Toluolreihe. Noch bedenklicher als die einfachen Nitroverbindungen sind die Nitrochlorderivate.

Dinitrochlorbenzol : Übertrifft die Nitrobenzole ganz bedeutend an Giftigkeit. Das klinische Symptomenbild ist ähnlich dem des Dinitrobenzols. Zu bemerken ist lediglich noch das Hinzutreten von blasigen Hautveränderungen und Ekzemen.

Trinitrochlorbenzol : Die Giftwirkungen sind ähnlich denen aller anderen Nitrobenzole.

Über die Wirkung des Benzols und seiner Nitroderivate ist interessant zu erfahren, welche Wirkungen sie im Tierversuch zeigen können. Landsteiner, Di Somma, Chase und Jakobs haben in den „Studien über die Sensibilisierung von Tieren mit einfachen chemischen Verbindungen" folgende Untersuchungsergebnisse mitgeteilt :

Sehr kleine Mengen von 1, 2, 4 — Dinitrochlorbenzol, 1, 2, 4 — Trinitrobenzol und eine Reihe anderer aromatischer Verbindungen wirkten sensibilisierend. Einige den aufgezählten Substanzen chemisch ähnliche Verbindungen gaben dagegen negative Resultate. 1, 2, 4 — Dinitrochlorbenzol führte auch beim Menschen zur Überempfindlich-

keit. Der Wirkungsmechanismus ist noch nicht genau bekannt. Bei weiteren durchgeführten Sensibilisierungsversuchen an Meerschweinchen mit chlorierten und nitrierten Benzolverbindungen zeigte sich folgendes : Bei den substituierten Benzolverbindungen zeigte sich eine Beziehung zwischen dem Sensibilitätsvermögen und der Labilität der Cl — bezw. NO_2 — Gruppe, die auf die Bildung konjugierter Antigene hinweist. Kutane Verabreichung von kleinen Mengen 2, 4, 6 — Trinitrochlorbenzol und 2, 4 — Dinitrochlorbenzol bewirkt bei Meerschweinchen außer einer Hautüberempfindlichkeit eine echte anaphylaktische Sensibilisierung. 2, 4 — Dinitrobenzol ist beim Menschen ein typisches Reizmittel der Kontaktdermatitis.
Ähnliche Ergebnisse lieferten weitere Untersuchungen.

Toluol : Resorption durch Haut- und Schleimhäute. Wird von Tieren bis 25 ccm vertragen. Wirkt ganz allgemein auf den Organismus paralysierend und exzitierend. Wird im Körper zu Benzoesäure oxydiert. Ferner scheint Toluol vor allem Schädigungen des Herzens hervorzurufen.

Nitrotoluol : P — Nitrotoluol ist praktisch ungiftig, wie Tierversuche erwiesen haben. Gegenüber den tierexperimentellen Ergebnissen ist darauf hinzuweisen, daß die Möglichkeit einer menschlichen Erkrankung durchaus besteht.
O — und m — Nitrotoluol erzeugen bei Tieren Erbrechen und Störungen im Zentralnervensystem. Gewöhnung tritt aber ein. Beim Menschen sind die Giftwirkungen mehr allgemeiner Natur : Magen- und Darmstörungen, Schwächezustände, Schwindel, Kopfschmerzen und gelegentliches Auftreten von Atem- und Kreislaufstörungen.

Dinitrotoluol : Resorption durch Haut- und Schleimhäute. Reizt die Haut nicht. Ruft gelegentlich schwere Gehirnstörungen hervor. Irresein, Geistesabwesenheit, Bewußtlosigkeit mit retrograder Amnesie können die Folgen sein. Auch Schädigungen des Sehnervens sind beobachtet worden. Die Vergiftungserscheinungen können akut und chronisch auftreten.

Trinitrotoluol : Resorption durch Haut- und Schleimhäute. Schon in kleinsten Mengen schädlich wirkend. Es erzeugt als Berührungswirkung ekzematische Hautveränderungen, die mit Brennen und Jucken einhergehen. Blasenbildung findet sich neben feuchten, krustigen oder auch geschwürigen Flächen. Die erkrankte Epidermis kann sich in großen Stücken ablösen.
Gleichzeitig erzeugt Trinitrotoluol allgemeine Giftwirkungen, vor allem, wenn es durch die Haut in die Säftebahnen gedrungen ist. Die Lösung im Körper vollzieht sich durch Fette und Wasser. Klinisches Symptomenbild : Zum Entstehen von Vergiftungserscheinungen scheint eine besondere Empfindlichkeit erforderlich zu sein, die in einer zeitlichen Konstitution des menschlichen Organismus verankert zu sein scheint. Jugendliche sind nämlich besonders gefährdet. Die Erkrankungen verlaufen akut oder chro-

nisch. Sie beginnen mit Übelkeit, Erbrechen, Magen- und Darmstörungen und allgemeinen Schwächezuständen. Im weiteren Verlauf treten Fieber, graue Verfärbung der Lippen, Herzschwäche und Atembeschwerden hinzu.
Später tritt in der Regel (vor allem bei chronischen Vergiftungen) Gelbsucht und Ascites auf. Leichenbefunde haben ergeben: Leberveränderungen im Sinne einer akuten gelben Leberatrophie, die aber auch fehlen können. An den Nieren fand man Schwellungen und fettige Degeneration, an inneren Organen Blutungen.

Die Vergiftungserscheinungen können auch wie eine akut einsetzende Grippe mit Blutungen erfolgen. In schweren Fällen trat der Tod nach Apathie, Bewußtlosigkeit und Zuckungen ein, denen psychische und motorische Erregungszustände vorausgegangen waren. Auch Blasenlähmungen und andere Erscheinungen wurden beobachtet.
Die Giftigkeit der einzelnen Nitrotoluolverbindungen steigt mit der Anzahl der eingeführten Nitrogruppen.

Phenol: Wirkt ätzend auf die Haut. In 20—33-facher Verdünnung wirkt es irritativ und nekrotisierend. Koaguliert Eiweiß. Wirkt auf Tiere (innerlich mit Wasser gegeben) nach Hervorrufung von Krampfzuständen in der Regel tödlich. Hat eine resorptive Wirkung auf Z. N. S. und Rückenmark: 1. Reizstadium, 2. dann Lähmungsstadium. Beim Menschen tritt das Lähmungsstadium zurück.

Nitrophenol: Ruft beim Menschen allgemeine Giftwirkungen wie Erbrechen, Schwindel, Magen- und Darmstörungen hervor. Schädigung vor allem des Herzens. Bei Hunden wirkte Nitrophenol in Dosen von 0,01 g bis zu 0,1 g pro Kilo (i. v.) tödlich durch Herzlähmung. Die o- und m- Verbindung reizen den Vagus, die p- Verbindung schwächt ihn. Die so getöteten Tiere faulen schnell und schwellen dabei an.

Dinitrophenol: Greift vor allem die Schleimhäute an. Kaninchen gingen nach Dosen von 0,08 bis 0,6 g ein unter Schmerzen, Krämpfen und Lähmung des Atemzentrums bei normaler Herzarbeit. Vergiftungserscheinungen beim Menschen: Erbrechen, Schweißausbrüche, Fieber und Durstgefühle. Tetanus und Tod schlossen sich daran an. Ferner wurden beobachtet: Atemnot mit Rasselgeräuschen, schlechte Pulsverhältnisse und allgemeine Krämpfe.

Trinitrophenol: Wird durch die Haut resorbiert, bewirkt Hautausschläge, Gelbfärbung der Hautdecken und der Augenbindehaut sowie Entzündung der Schleimhäute. Innerlich resorbiert, ruft es Magen- und Darmstörungen, Erbrechen, Durchfall, Schwindel, Ikterus, Erythropenie, Schädigung des Z. N. S. hervor. Wirkt im tierischen Organismus als Blutgift. Giftige Dosis für den Menschen: 1—2 g, aber auch kleinere Dosen (z. B. 0,3 g) können giftig wirken. Andererseits wurden auch Dosen bis zu 25 g vertragen. Die Giftwirkung tritt sofort oder erst später ein.
Klinisches Symptomenbild: Neben oben aufgeführten Erscheinungen wurden Augenstörungen (Gelbsehen, Netzhautblutungen usw.), Dysurie, Albuminurie, Hämaturie beobachtet. An der Haut: Erythem, Ekzem, Urticaria. Bei

Versuchen Landsteiners an Meerschweinchen gelang es, mit Pikrinsäure allein Sensibilisierung hervorzurufen. Die giftigen Erscheinungen des Trinitrophenols beruhen hauptsächlich auf seinem Fällungsvermögen für Eiweiß.

Kresol : Wirkt ähnlich wie das Phenol.

Nitrokresol : Ruft ähnliche Erscheinungen wie Nitrophenol hervor.

Dinitrokresol : Es findet sich meist als Kaliumsalz im Saffransurrogat und wurde als Viktoriagelb zu Färbezwecken benutzt. Ist ein Blut- und Gehirngift. Bei Tieren entstehen durch 0,06 g pro Kilo (innerlich) Erbrechen, Durchfälle und Zitterkrämpfe. Bei größeren Dosen findet man auch Atembeschwerden. Der Organismus färbt sich oft gelb.

Trinitrokresol : Giftwirkung ähnlich wie bei Trinitrophenol. Kleine Dosen riefen Albuminurie und Diarrhoen hervor. Größere Dosen erzeugen schwere Störungen des Allgemeinbefindens.

Benzoesäure : Verursacht in großer Menge bei Warmblütern Dyspnoe und Herabsetzung der Erregbarkeit des Z. N. S., bei Kaltblütern Lähmungen. Einzelne Menschen können Dosen von 10 g und mehr vertragen, während bei empfindlichen Individuen schon bei kleinen Mengen Allgemeinstörungen auftreten können.

Nitrobenzoesäure : Ähnliche Erscheinungen wie bei Vergiftungen mit Benzoesäure.

Dinitrobenzoesäure : Eine große Menge ließ, bei einem Hunde eingebracht, mehrere Tage einen rot aussehenden Harn erscheinen, in dem keine Blutkörperchen nachweisbar waren. Sonstige Erscheinungen bei Einverleibungen von Nitrobenzoesäuren bei Hunden konnten nicht beobachtet werden.

Trinitrobenzoesäure : Ruft ähnliche Erscheinungen wie die Dinitrobenzoesäure hervor. Im allgemeinen ist über die Giftwirkung der Nitrobenzoesäuren wenig bekannt. Schädlichkeiten für Mensch und Tier dürfen deshalb doch nicht ausgeschlossen werden. Da die Giftwirkung auf den vorhandenen Nitrogruppen beruht, so wird sie mit steigender Anzahl derselben zunehmen.

Anilin : Haut-, Atem-, Kreislaufgift. Ruft ferner Blasengeschwülste hervor.

Trinitroanilin : Ruft Entzündungen an Haut und Schleimhäuten hervor. Giftwirkung sonst wie Anilin.

Hexanitrodiphenylamin : Als Ammoniumsalz als gelber Farbstoff unter dem Namen Aurantia (Kaisergelb) bekannt. Die Giftwirkung ist ähnlich wie beim Trinitroglycerin, aber heftiger. Ruft vor allem Hautentzündungen (Dermatitis) mit Blasenbildungen hervor. Ähnliche Einwirkungen entzündlicher Art finden auf die Schleimhäute statt.

Naphthalin : Blutgift. Ruft ferner Hautjucken, Exantheme und Augenschädigungen hervor. Tödliche Dosis 1—2 g.

Nitronaphthalin : Giftwirkung ähnlich wie bei Naphthalin. Besonders treten die Augenschädigungen hervor : Abnahme der Sehschärfe ohne begleitende Entzündung. Als Ursache

ergibt sich in der Mitte der Hornhaut des blassen Bulbus eine graugrünliche Trübung, die aus kleinsten Bläschen besteht.

Dinitronaphthalin : Giftwirkung ähnlich wie bei Nitronaphthalin.

Trinitronaphthalin : Ähnliche Giftwirkungen wie die anderen Nitronaphthaline. Auch hier ist mit einem Ansteigen der Giftigkeit mit der Zahl der eingeführten Nitrogruppen zu rechnen.

Nitrophenolsulfosäure : Über die Giftigkeit waren keine Angaben zu finden. Doch muß auf Grund des chemischen Aufbaues und im Vergleich zur Giftigkeit anderer Nitroverbindungen eine solche auch hier gegeben sein. Ähnliche Vergiftungserscheinungen wie bei Nitrophenol sind anzunehmen.

Dinitrotoluolsulfosäure : Keine Angaben vorhanden. Eine ähnliche Giftwirkung wie bei Dinitrotoluol ist anzunehmen.

Methan : ———

Trinitromethan : Auf Grund der eingeführten drei Nitrogruppen ist eine den Nitrogruppen eigene haut- und organschädigende Wirkung zu erwarten, zumal Giftwirkungen des Nitromethans bekannt sind. Literaturangaben über höhere Nitroparaffine waren nicht zu finden. Das gleiche gilt für

Tetranitromethan : ———

Toluidine : Die tödliche Dosis (i. v.) schwankt zwischen 0,1 und 0,2 g pro Kilo. Die Resorption erfolgt schnell von der Haut aus. Bewirkt : Zerstörung der Blutkörperchen, Methämoglobinentstehung im Blut, Herabsetzung der Reflextätigkeit und der Körperwärme. Der Tod erfolgt durch Atemlähmung. Klinisches Symptomenbild : Bewußtlosigkeit, Dyspnoe, psychische Erregungen, Krämpfe und Delirien, Albuminurie. Alle Toluidinderivate sind sehr giftig und rufen u. a. besonders Leber- und Nierenschädigungen hervor.

Nitroglycerin :Vor allem Glycerintrinitrat. Ruft folgende Erscheinungen hervor : Kopfschmerzen, Minderung des Sehvermögens, Übelkeit, Erbrechen, Schweißausbrüche, Schwindel, Durchfälle, Hämaturie, purpurartige Ausschläge. Ferner beobachtete man Dyspnoe, Zyanose und schlechte Pulstätigkeit. Auch kamen Lähmungen der Glieder vor. Leichenbefund : Ergüsse in die Gehirnventrikel, Lungenödem, Ecchymosen in der Magenschleimhaut, Schwellung der Peyerschen Plagues und solitären Follikel.

Wie sich aus obenstehenden Ausführungen ergibt, läßt sich über die Giftigkeit der organischen Nitroverbindungen folgendes sagen : Fast stets treten die verursachten Schädigungen langsam ein. Es fehlt also sehr oft eine rechtzeitige Warnung durch akute Symptome. Die Folgen der dann entstehenden chronischen Vergiftungen sind selbst bei Aufnahme geringster Giftmengen infolge der Ablagerungs- und Kumulationsgefahr prognostisch sehr ernste. Vor allem treten bei Polynitroverbindungen wie Dinitrobenzol, Trinitrobenzol und Trinitrotoluol durch andauernde Aufnahme und Einwirkung kleinster Giftmengen Erkrankungen schwerster Art auf : Zum Tode führende akute gelbe Leberatrophie, toxischer Ikterus, Knochenmarkschädigungen und Blutveränderungen, ferner entzündliche Erscheinungsbilder und schwerste Störungen des Z. N. S.

Über die Giftigkeit mancher Nitroverbindungen (insbesondere der sauren) ist noch wenig bekannt, es ist aber in jedem Falle damit zu rechnen. Da diese organischen Nitroverbindungen die Fähigkeit besitzen, die Haut und die Schleimhäute zu durchdringen, und zwar infolge ihrer guten Fettlöslichkeit, und somit in das Innere des Organismus eindringen können, so ist nicht nur das Trinken von mit diesen Stoffen verunreinigtem Wasser, sondern auch das Baden und Schwimmen in den diese Stoffe enthaltenden Gewässern zu verbieten. Wenn also Wasser irgendwelche Nitroverbindungen enthält, dann ist mit Auftreten von Schädigungen zu rechnen.

Die bisherigen Ausführungen veranschaulichen in übersichtlicher Weise, welche organischen Verbindungen einschließlich ihrer Nitroderivate in den Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken vorkommen können und welche Schädigungen sie hervorrufen. Wenn diese Abwässer nun ohne Reinigung in öffentliche Gewässer oder sonst wohin abgeleitet werden, so werden sich dort sowohl in quantitativer wie in qualitativer Hinsicht dieselben Erscheinungen wiederholen, und die schädlichen Auswirkungen werden infolge der nun damit aufs engste verknüpften Fragen der Wasserversorgung und Wasserwirtschaft erhöhtes Interesse verlangen. Das Auftreten dieser giftigen Verbindungen in Vorflutern ist daher als alarmierendes Zeichen aufzufassen, besonders dann, wenn gesundheitsschädliche Erscheinungen beobachtet werden, das Fischereiwesen in Mitleidenschaft gezogen wird, das Grundwasser Veränderungen erfährt und, dadurch bedingt, sogar im Trinkwasser Auftreten von Nitriten beobachtet wird, denen, vor allem nach Einleitung größerer Abwassermengen, wahrscheinlich auch organische Nitroverbindungen folgen werden. Die Unschädlichmachung ist aus diesen Gründen zu fordern.

Die Frage der Reinigung ergibt im Vergleich zu bisher bekannten Verfahren folgende Ergebnisse:
Die Quantität und Qualität der in den Abwässern vorhandenen Nitroverbindungen ist keineswegs eine gleichbleibende. Eine Abweichung der einzelnen Untersuchungsbefunde voneinander hängt ab von der Art der hergestellten Sprengstoffe und der zu ihrer Herstellung verwandten Stoffe. Sie ist ferner abhängig von der wechselnd starken Menge des produzierten Abwassers. Die einfachste Möglichkeit, die Abwässer durch Einleitung in Vorfluter zu beseitigen, muß ausgeschlossen werden. Infolge der dann eintretenden Verdünnung erfährt zwar das Verhältnis: Menge der Nitroverbindungen / Mengeneinheit des Wassers (mg/Liter) eine relative Herabsetzung. Aber die Giftwirkung erfährt keinerlei Einschränkung, da die Nitroverbindungen selbst in kleinsten Dosen schädlich wirken, und die Zusammensetzung in qualitativer Hinsicht sich nicht ändert. Die Gefahr bleibt also bestehen. Eine gewisse Wirkung durch Selbstreinigung des Vorfluters kann zwar eintreten (Absetzung der ungelösten Nitroverbindungen), stellt aber infolge der dann eintretenden Grundwasserdurchdringung mit diesen Stoffen eine unangenehme Erscheinung dar. Eine Vervielfachung aller dieser Gefahren ist dann zu erwarten, wenn der Wasserspiegel der Vorfluter geringer wird (Sommer), weil dann die Nitroverbindungen wieder in erhöhter Konzentration vorliegen.
Eine Versickerung der Abwässer kommt ebenfalls nicht in Frage, da dann eine Vergiftung des Grundwassers und tieferer wasserführender Schichten zu befürchten ist. Das aber würde eine Gefährdung der Wasserversorgung und der Bodenwirtschaft mit sich bringen. Eine Versickerung von pikrinsäurehaltigem Wasser rief z. B. Gelbfärbung und bitteren Geschmack des Grundwassers und des Trink- und Brauchwassers hervor. Hautaffektionen wurden beobachtet. In Dampfkesseln rief es Anfressungen hervor und bedingte eine gewisse Explosionsgefahr. Versuche

einer chemischen Reinigung durch Neutralisation vor allem der sauren Anteile waren nur zu einem geringen Teil von Erfolg gekrönt. Fällungsversuche ließen sich zwar durchführen, standen aber in keinem rentablen Verhältnis zum erreichten Zweck infolge der dadurch bedingten großen Mengen von anfallenden Fällungsmitteln und der dabei entstehenden Mengen von Abfallstoffen und ihrer Beseitigung durch Aufnahme in große Schlammanlagen.

Eine Abscheidung der ungelösten Stoffe im Absitzbecken mit anschließender Filterung ist zwar praktisch möglich, steht aber erfolgsmäßig meist in keinem Verhältnis zum erreichten Zweck.

Die Versuche der Unschädlichmachung durch Sandfiltration oder durch Filtration durch Filter verschiedenster Art bringen nur selten einen vollen Erfolg. Die gelösten Nitroverbindungen werden, da sie ja in molekularer Konzentration vorliegen, nicht zurückgehalten. Dasselbe gilt auch für die ungelösten Stoffe, die ja zum Teil als kolloidal gelöst betrachtet werden können.

Eine Aufbereitung durch andere physikalisch-chemische Maßnahmen, wie z. B. Chlorung oder Ozonierung, liefert ebenfalls keine Beseitigung der Nitroverbindungen. Ersteres bringt sogar die Gefahr mit sich, daß sich die noch wesentlich giftigeren Chlor-Nitro-Körper bilden. Desgleichen kommen biologische Reinigungsverfahren nicht in Betracht.

Bei den bisher aufgeführten Möglichkeiten einer Unschädlichmachung befindet sich keinerlei befriedigendes Ergebnis. Zu beachten ist ferner, daß eine Abwässerreinigung vor ihrer Durchführung einer Abwägung bedarf, wie weit eine solche getrieben werden kann und muß, einerseits in Bezug auf hygienische Notwendigkeiten, andererseits in Bezug auf die Möglichkeiten einer praktischen Durchführung unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit der die Reinigung durchführenden Betriebe.

Vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit der Erprobung neuer Verfahren. Eine Auseinandersetzung mit obigen Verhältnissen war deshalb nötig, zumal die notwendigen Versuche unter Berücksichtigung ganz bestimmter Richtlinien zu erfolgen hatten ; denn bei den Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken handelt es sich ja um solche, die außerhalb einer als Norm anzunehmenden Beschaffenheit liegen, die giftige Stoffe enthalten, die durch bisher bekannte Verfahren nicht unschädlich gemacht werden konnten (zumindestens nicht genügend), und die schließlich eine rationelle Unschädlichmachung verlangen.

Versuchsanordnung :

Vor der Erprobung geeigneter Verfahren ist es notwendig, eine Untersuchung des Abwassers durchzuführen. Die Auffindung der darin enthaltenen Stoffe hat nach den Regeln einer qualitativen Analyse zu erfolgen. Läßt diese die Anwesenheit der gewünschten Stoffe erkennen, so setzt dann die quantitative Analyse ein. Dem analytischen Verfahren schließt sich die Erprobung geeigneter Verfahren an, der eine Untersuchung folgen soll, welches Verfahren genügende und möglichst dauernde Brauchbarkeit besitzt unter Berücksichtigung von Regenerierungsmöglichkeiten und der Wirtschaftlichkeit bei praktischer Anwendung.

Qualitative Analyse :

Sie hat sich mit der Feststellung von Stoffen zu befassen Die Materie, die für vorliegende Arbeit zur Verfügung stand, war Flußwasser,

in das die Abwässer von beträchtlichem Umfang einer Sprengstoff-Fabrik geleitet wurden. Zur Untersuchung wurden zuerst Probeentnahmen von diesem Flußwasser durchgeführt. Ein gleichmäßig systematisches Vorgehen war bei jeder Entnahme zu beachten, so wie auch alle weiteren Untersuchungen unter möglichst gleichen Bedingungen zu geschehen hatten. Die Entnahme selbst erfolgte mittels eines Schöpfgefäßes stets an demselben Orte. Das Wasser goß ich in eine Korbflasche, die nicht ganz gefüllt wurde, damit man bei späteren Entnahmen gut durchschütteln konnte, weil eine gleichmäßige Durchmischung wichtig ist. Die Aufbewahrung der zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben geschah an einem gleichmäßig kühlen Orte, weil durch niedrige Temperatur Zersetzungsvorgänge und etwaige sonstige Veränderungen auf ein Mindestmaß beschränkt werden. Um einen Verlust flüchtiger Stoffe zu vermeiden, war auf dichten Abschluß gegen die Außenwelt zu achten. Da nun bei Flüssen und anderen Gewässern, die eingeleitete Abwässer enthalten, sinnlich wahrnehmbare Eigenschaften oft gut ausgeprägt sind, so waren auch Trübung, Farbe, Geruch und Temperatur zu berücksichtigen. Außer der Bestimmung des PH-Wertes konnten andere physikalische und chemische Prüfungsmethoden außer acht gelassen werden. Da bei Wasseranalysen ferner der Gehalt der Materie an seinen verschiedenen Bestandteilen angegeben wird, so werden die Mengen eines jeden Bestandteiles, wie auch die Menge der Lösung selbst, in Gewichtseinheiten (g-Gramm ; mg-Milligramm) oder in Volumeneinheiten (l-Liter ; cbm-Kubikmeter) angegeben. Als Konzentrationsangaben verwandte ich g/l oder mg/l usw. Die Analyse der einzelnen Flußwasserproben wurde nach einem von Dozent Dr. Hesse, Chemisches Institut der Universität zu Marburg/Lahn, angegebenen Verfahren zur Bestimmung organischer Verunreinigungen in Abwässern durchgeführt.

Hierbei werden 3 Liter Abwasser zunächst nötigenfalls, wenn dasselbe saure oder neutrale Reaktion zeigt, mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es geschieht dies aus folgendem Grund : Die organischen Nitroverbindungen zeigen neutrale oder saure Reaktion. Bei einer Analysierung wird man beide Anteile getrennt voneinander untersuchen wollen. Das ist aber nur möglich, wenn man sie fraktioniert dem Abwasser entnehmen kann. Bei Zugabe von Alkali werden nun alle sauren Anteile mit diesem Salze bilden und somit gebunden werden. In freier Form liegen dann nur noch die neutralen Anteile vor. Diese können jetzt, da wie alle Nitroverbindungen leicht aetherlöslich, dem Abwasser entzogen werden. Zu diesem Zweck wird in einem 5 l fassenden Scheidetrichter das alkalisch gemachte Abwasser mit ca. 1000 ccm Aether in 4 Portionen ausgeschüttelt. Gleichzeitig wird Kochsalz in dem Wasser aufgelöst und zwar jedesmal ca. 100 g. Dies erfolgt, weil eine Salzlösung weniger organische Stoffe als reines Wasser löst, und weil dadurch viel Wasser gebunden wird. Im Aether lösen sich nun alle neutralen Anteile. Der Aetherauszug wird nun mittels des Scheidetrichters von der wässerigen Lösung getrennt. Die in 4 Portionen ausgeschüttelten Auszüge werden dann vereinigt, anschließend mit Natriumsulfat (wasserfrei) zur Trocknung von etwa noch vorhandenen Wasserrückständen versetzt. Dieser gesamte Auszug enthält die n e u t r a l e F r a k t i o n aus dem Abwasser.

Die Salzlauge (alkalische wässerige Lösung) obiger Ausschüttelung wird mit Schwefelsäure stark kongosauer gemacht. Dies geschieht, um die neutralisierten sauren Abwasseranteile wieder in Freiheit zu setzen. Die Schwefelsäure als starke Säure treibt alle anderen schwächeren Säuren (das sind die sauren Anteile) aus ihren Salzen aus. Diese liegen jetzt wieder frei vor und können dem Abwasser entzogen werden. Die

Schwefelsäure ihrerseits neutralisiert das Alkali. Unter Fortsetzung des Salzzusatzes bis zur Sättigung wird die Lösung abermals in 4 Portionen mit Aether (ca. 1000 ccm) ausgeschüttelt. Die Aetherauszüge werden im Scheidetrichter wieder von der wässerigen Lösung getrennt und zur Trocknung mit Natriumsulfat versetzt. In diesem Auszug ist die s a u r e F r a k t i o n aus dem Abwasser enthalten.
Bei der Herstellung der beiden Fraktionen treten Erscheinungen auf, deren Beachtung wichtig ist : Änderungen in der Farbe der wässerigen Lösungen bei den verschiedenen Ausschüttelungen und Auftreten von Flockenbildungen, die für die neutrale und die saure Fraktion charakteristisch sind. Auch die unter Umständen sichtbaren Färbungen der Aetherauszüge lassen Hinweise auf den späteren Untersuchungsbefund zu : Leichte Gelbfärbungen deuten auf Vorhandensein von Nitroverbindungen hin. In der Regel wird dies im weiteren Verlauf vor allem in der sauren Fraktion der Fall sein.

Untersuchung der Fraktionen :

Die Aetherauszüge werden jeweils getrennt in einem 100 ccm-Kölbchen nach vorhergehender Filtration durch Fließpapier, um Verunreinigungen (z. B. Natriumsulfat) zurückzuhalten, im Wasserbad eingedampft. Der Aether destilliert ab, in den Kölbchen verbleiben Rückstände, die dann im Vakuum scharf getrocknet werden.

Eine Untersuchung der Rückstände hat ergeben : (nach Dr. Hesse)

„Eine fraktionierte Destillation (im Vakuum) der Neutralfraktion ergab : Es wurden zwei Fraktionen erhalten. 1. Eine Fraktion mit dem Siedepunkt 100—110°, bei 10 mm Druck. Hellgelbes Oel mit Bittermandelgeruch. Aus Aether einige Kristalle. Enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Stickstoff, aber keinen Schwefel. Alle Eigenschaften stimmen mit p-Nitrotoluol überein, daß bei 9 mm Druck bei 104,5° siedet. 2. Eine Fraktion mit dem Siedepunkt 160—170° bei 10 mm. Hellgelbes Oel, das kristalline Erstarrung zeigt. Es gibt mit Aceton und Alkali blaurote Farbe, die für 2,4 — Dinitrotoluol kennzeichnend ist. 3. Der Rückstand ist zersetzt. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man einen gelben Extrakt, der mit Kristallen durchsetzte Oeltropfen ausscheidet. Die Fraktion ergibt mit Tetrabase tieffarbige Molekularverbindungen. Das deutet auf aromatische Polynitro- insbesondere Trinitroderivate hin. Es wird daher auf die Anwesenheit von Trinitrobenzol und Trinitrotoluol geschlossen. Diese drei Fraktionen machen die Hauptmenge der neutralen Extrakte aus.

Die saure Fraktion löst sich in Wasser mit hellgelber Farbe, die bei Zusatz von Lauge in tiefes Braunrot umschlägt. Dieser Farbumschlag mit Lauge wird bei 2, 4, 6 — Trinitrobenzoesäure beobachtet. Die saure Fraktion enthält ferner nitrierte aromatische Sulfosäuren, denn in ihr sind reichlich N und S nachzuweisen und die Acidität ist die von Sulfosäuren (4-Nitrotoluol, 2-Sulfosäure usw. als Zwischenprodukt bei der Nitrierung von Toluol)." Die Zusammensetzung der sauren Fraktion ist im einzelnen nicht bekannt. Überdies enthält die Literatur keine Angaben über die Giftigkeit der in Betracht kommenden Stoffe. Untersuchungen der sauren Fraktion auf ihre toxischen Eigenschaften im Tierversuch stehen noch aus.

Eine e i n f a c h e r e M e t h o d e zur Erkennung von organischen Nitroverbindungen ist die Farbprüfung, die darauf beruht, daß dieselben ganz charakteristische Farbreaktionen zeigen :

Di- und Trinitrobenzole = Polynitroverbindungen des Benzols :

Bei Lösung in Aceton und anschließender Zugabe von Lauge tritt eine tiefe Rotfärbung mit bläulichem Einschlag ein.

Di- und Trinitrotoluole = Polynitroverbindungen des Toluols :

Bei Lösung in Aceton und anschließender Zugabe von Lauge tritt eine tiefe Blaufärbung mit rötlichem Einschlag ein.

Mononitrobenzol und Mononitrotoluol zeigen diese Farbreaktionen nicht.

Bei Zugabe von Eisessig nach dem Farbumschlag werden :
Polynitrobenzole eine gelbe Färbung hervorrufen,
Polynitrotoluole eine rote.

Trinitrobenzoesäure = Polynitroverbindung der Benzoesäure :

Bei Lösung in Wasser und anschließender Laugenzugabe tritt eine gelbbraune (braunrote) Färbung auf, die bei Eisessigzugabe verschwindet bzw. abgeschwächt wird.

Gelegentlich auftretende Änderungen im Farbton beruhen auf der Zusammensetzung der jeweils untersuchten Fraktion, die ja von Fall zu Fall eine verschiedene sein kann. Überlagerungsvorgänge können dann eintreten, zumal auch noch andere Nitroverbindungen ähnliche Färbungen hervorrufen.

Tabelle der wichtigsten Farbreaktionen :

Substanz :	Aggregatzustand :	Farbe der Lösung: (in Aceton)	Farbänderung: (auf Laugenzusatz)
Nitrobenzol	flüssig	farblos	—
Dinitrobenzol	kristallisiert	mattgelb	tief weinrot
Trinitrobenzol	„	farblos-fahlgelb	lebhaftes Dunkelrot
Nitrotoluol	flüssig	„	—
Dinitrotoluol	kristallisiert	„	azurblau
Trinitrotoluol	„	„	tief blaurot (rotweinbraun)
Nitronaphthalin	„	„	—
Trinitronaphthalin	„	fahlgelb	scharlachrot
Pikrinsäure	„	goldgelb	orangegelbe Pikratkristalle
Trinitrobenzoesäure	„	(in Wasser) farblos-fahlgelb	gelbbraun

Eine Untersuchung der Rückstände mittels der Farbprüfungsmethode hat ergeben, daß Nitroverbindungen im Abwasser enthalten waren, da die Farbreaktionen sehr stark positiv ausfielen, wie sich im Vergleich zu den mit reiner Substanz durchgeführten Farbreaktionen ergab. Insbesondere war auf Polynitroverbindungen des Benzols, des Toluols und der Benzoesäure zu schließen.

Ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen ist ebenfalls von Dr. Hesse angegeben : Nach Extraktion der Abwasserproben und Herstellung der beiden Fraktionen findet eine getrennte Titration statt, deren Ergebnis die Analysierung darstellt.

Den folgenden Untersuchungen wurden jedoch die Gesamtgewichte der beiden Fraktionen zugrundegelegt.

Quantitative Analyse :

Es wird eine gewichtsmäßige Feststellung der Rückstände getroffen. Sie läßt sich leicht erreichen, wenn das Gewicht der Kölbchen vor und nach der Eindampfung und Abdestillation des Aethers bestimmt wird.

Ergebnisse der Abwasseruntersuchung :

Auf Grund dieser quantitativen und qualitativen Analysen wurden folgende Ergebnisse erzielt :
Am 30. 6. 1941 um 16 Uhr : Entnahme von 50 l Abwasser (Flußwasser, in das die Abwässer aus einer Sprengstoff-Fabrik eingeleitet wurden). Farbe : Rotbraun. Die Farbe des Abwassers wird bedingt durch die gelösten und ungelösten Nitroverbindungen, ferner durch Farbstoffe verschiedenster Art. Die Farbstoffe selbst sind als Salze von Nitroverbindungen stärker gefärbt als diese selbst. Sie bilden sich zum Teil durch Verbindungen von sauren Anteilen beim Zusatz von Kalkmilch mit dieser. Ferner sind andere gefärbte, salzhaltige Verbindungen im Abwasser, die nicht näher bekannt sind und auch nicht weiter interessieren.
Reaktion : Neutral. Bedingt durch die Salzbildung.
PH-Wert : 6,7. Geringe Verschiebung nach der sauren Seite hin.
Temperatur : 16° C.
Geruch : Bittermandelartig.
Die PH-Zahlbestimmung nach : Folien-Kolorimeter mit Indikator-Folien nach Wulff (D. R. P.).

Untersuchungsergebnis :

Die Neutralfraktion enthält : 8,1 mg/pro 3 l
2,7 mg/pro 1 l Substanz (Rückstand).
Das sind 2,7 g/pro cbm.

Rückstand : Zum Teil flüssig, z. Teil kristallisiert.
Farbe : Gelblichbraun.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Rotfärbung mit bläulichem Einschlag. Das läßt vor allem auf Polynitrobenzole schließen.

Die saure Fraktion enthält : 22,4 mg /3 l
7,466 mg/1 l Substanz (Rückstand).
Das sind 7,466 g/cbm.

Rückstand : Zum Teil flüssig, z. Teil kristallisiert.
Farbe : Tiefbraun.
Geruch : Bittermandelartig (stark).
Farbprüfung : Gelbbraunfärbung, die bei Zusatz von Eisessig schwindet. Das läßt auf Trinitrobenzoesäure schließen.

Die gefundenen Werte ergeben eindeutig das Vorhandensein von Nitroverbindungen im Abwasser. Da das Abwasser in Flußwasser eingeleitet wurde, so ist zwar schon eine entsprechende Verdünnung eingetreten, die Menge der Substanz aber immer noch relativ hoch. Da reines Flußwasser im allgemeinen sonst keine aetherlöslichen Bestand-

teile enthält, so ist die Summe aus beiden Zahlen als Maßstab für die Menge von organischen Nitroverbindungen aufzufassen. Die Mengen selbst bewegen sich in Grenzen, die für die Erzeugung einer Giftwirkung durchaus genügend sind.

In Ergänzung der obigen Untersuchung wurde eine weitere Überprüfung vorgenommen, die die Brauchbarkeit dieser Methode zu erhärten hatte. Es sollte festgestellt werden, ob die Ausziehung mit Aether Anspruch auf Vollständigkeit hat. Es wird eine erneute neutrale und saure Fraktion vom Abwasser hergestellt,die wieder obige Werte liefern. Der mit dem Rückstand der sauren Fraktion versehene Kolben erhält nun zusätzlich die Substanz, die durch Eindampfung im Oelbad eines Butanolauszuges der sauren wässerigen Lösung (zusätzlich nach der Aetherausziehung) nach Abdestillation des Butanols zurückbleibt. D. h.: Die saure wässerige Lösung, die nach Herstellung des Aetherauszuges übrigbleibt, wird noch einmal in vier Portionen mit Butanol (ein Butylalkohol, gutes Lösungsmittel für organische Verbindungen) ausgeschüttelt. Der Butanolauszug wird im Kolben, der noch den Rückstand der sauren Fraktion enthält, eingedampft, und zwar im Oelbad. Nach Abdestillation des Butanols verbleibt ein weiterer Rückstand im Kolben, der eine schwarzbraune Farbe zeigt. Ferner sind helle Salzkristalle sichtbar.

Ergebnis: Die vergleichende Untersuchung lieferte folgende Werte:

Saure Fraktion:

Aetherauszug:	Aether- und Butanolauszug:
22,4 mg/3 l	92,8 mg/3 l
7,466 mg/1 l	30,93 mg/1 l

Durch die zusätzliche Butanolausziehung wird die Menge des Rückstandes der sauren Fraktion vielfach erhöht, dem Abwasser ist also weiter Substanz entzogen worden und zwar 70,4 mg / 3 l und
23,464 mg / 1 l mehr.

Da diese Werte zu hoch zu liegen scheinen, ferner im Kolben sichtbar Salze enthalten sind, so ist anzunehmen, daß das Butanol dem Abwasser nicht nur die gewünschten Nitrokörper entzieht, sondern auch noch andere Stoffe, z. B. Salze. Die Salze werden nunmehr entfernt, indem man den Rückstand in Alkohol löst, die Salze selbst bleiben zurück. Der Rückstand wird nach Abdestillation des Alkohols erneut überprüft. Die vergleichende Untersuchung lieferte jetzt folgende Werte:

Saure Fraktion:

Aetherauszug:	Aether- und Butanolauszug:
22,4 mg/3 l	92,8 mg/3 l
7,466 mg/1 l	30,93 mg/1 l

Aether- und Butanolauszug (nach Entfernung der Salze durch Alkoholausziehung): 51,9 mg / 3 l
17,3 mg/1 l

Das bedeutet immer noch eine Gewichtserhöhung von 29,5 mg/3 l
9,834 mg / 1 l.

Da auch jetzt noch Verunreinigungen im Rückstand sichtbar sind, so dürften auch diese Werte zu hoch liegen. Das wirkliche Gewicht der Substanzen der sauren Fraktion muß daher niedriger liegen und gleicht sich bei endgültiger Reinigung von nicht erwünschten Stoffen dem Gewicht, das der einmalige Aetherauszug lieferte, ungefähr an.

Daraus ergibt sich, daß die Ausziehung mit Aether vollkommen genügt, um alle Nitroverbindungen dem Abwasser zu entziehen.

Weitere Abwasseruntersuchungen haben folgende Ergebnisse gezeigt :

Abwasser vom 10. 7. 1941:

Farbe : Rotbraun.
Reaktion : Neutral.
PH-Wert : 6,7.
Geruch : Bittermandelartig.

Neutralfraktion: 4,5 mg/3 l
1,5 mg/1 l
1,5 g/cbm
Rückstand : Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe : Gelblich.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Blaurotfärbung, die bei Eisessigzugabe in Gelbrot umschlägt. Das deutet auf Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols hin.

Saure Fraktion: 10,0 mg/3 l
3,33 mg/1 l
3,33 g/cbm
Rückstand : Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe : Gelbbraun.
Geruch : Bittermandelartig (stark).
Farbprüfung : Braunrotfärbung, die bei Eisessigzugabe fast verschwindet. Das deutet auf Trinitrobenzoesäure hin.

Das Abwasser enthält also eindeutig Nitroverbindungen. Die gefundenen Mengen genügen, um eine Giftwirkung erzeugen zu können.

Abwasser vom 15. 8. 1941.

Farbe : Graugrün, opalescierend.
Reaktion: Neutral.
PH-Wert : 6,8.
Geruch : Bittermandelartig (sehr schwach).

Neutralfraktion: 3,1 mg/3 l
1,03 mg/1 l
1,03 g/cbm
Rückstand : Zum größten Teile flüssig, der Rest kristallisiert.
Farbe : Gelb.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Zuerst Auftreten einer Grünfärbung, die dann in eine violette übergeht. Nach Eisessigzugabe : Gelblichrotfärbung. Das läßt auf ein Gemisch von Nitroverbindungen schließen, das neben Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols noch andere Nitroverbindungen enthält.

Der nicht sofortige positive Ausfall der Farbreaktion beruht wahrscheinlich auf einem Überlagerungsvorgang :
Die in verschiedenen Mengen vorhandenen verschiedenen Nitroverbindungen (Änderung der Zusammensetzung im Abwasser) lassen zuerst die Mischfarbe Grün erscheinen, die dann dem beständigeren Violett (Blaurot) weicht.

Saure Fraktion: 6,5 mg/3 l
2,16 mg/1 l
2,16 g/cbm

Rückstand: Zum Teil flüssig, zum Teil fest (kristallis.).
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Kaum sichtbare Gelbfärbung mit Lauge. Da die Lösung des Rückstandes in Wasser kongosaure Reaktion gibt, ist auf die Anwesenheit von Nitrosulfosäuren (saure Anteile) zu schließen, die zu einem geringen Teil mit Trinitrobenzoesäure vermischt sind. Denn nicht alle sauren Nitrokörper ergeben eine für diese spezifische Gelbbraunfärbung.

Der für Trinitrobenzoesäure nur gering positive Ausfall der Farbreaktion beruht somit auf einer Änderung in der Zusammensetzung der sauren Anteile im Abwasser.

Da in beiden Fraktionen die Farbreaktionen undeutlich positiv ausfallen, so könnte die Annahme berechtigt erscheinen, daß in der quantitativ festgestellten Menge der Substanzen andere Verbindungen enthalten sind. Sie kann aber ausgeschlossen werden, da Wasser im allgemeinen keine aetherlöslichen Bestandteile enthält. Neutrale aetherlösliche Stoffe können zwar gelegentlich ins Wasser gelangen und dann in der Fraktion erscheinen (z. B. Oel von tropfenden Turbinen oder Maschinen). Diese Möglichkeit ist indessen als praktisch minimal zu betrachten.. Auch zeigen diese Stoffe keine Farbreaktionen. Wasser enthält ferner in der Regel keine stark sauren Stoffe. Werden diese aber in der sauren Fraktion festgestellt, so können gelegentlich im Wasser vorkommende Humussäuren ausgeschlossen werden, da diese keine kongosaure Reaktion geben und auch nicht die für Nitroverbindungen charakteristischen Farbumschläge zeigen.. Die Ergebnisse stellen also eindeutig das Vorhandensein von Nitroverbindungen fest.

Abwasser vom 26. 8. 1941:

Neutralfraktion: 1,6 mg/1 l
1,6 g/cbm
Saure Fraktion: 3,4 mg/1 l
3,4 g/cbm

Die Farbreaktionen waren eindeutig positiv und deuteten vor allem auf Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols und auf Trinitrobenzoesäure hin.

Obige Untersuchungen lieferten den Beweis, daß Nitroverbindungen im Abwasser enthalten waren. Ein Abweichen der einzelnen Untersuchungsbefunde beruht auf den bereits angeführten Ursachen.

Gelegentlich war ein ganz besonders starkes Auftreten von Nitroverbindungen im Flußwasser festzustellen.

Abwasser vom 26. 7. 1941:

Entnahme: 26. 7. 1941 um 16 Uhr.
Temperatur: 16,5° C.
Farbe: Tief braunrot.
Reaktion: Neutral (Lackmus).
PH-Wert: 6,3. Verschiebung nach der sauren Seite hin.
Geruch: Bittermandelartig.

Im Wasser selbst treiben unter der Oberfläche massenhaft z. T. noch lebende, z. T. schon tote Fische. Die noch lebenden erholen sich nach Verbringung in nicht verunreinigtes Wasser zum größten Teil nicht.

Neutralfraktion: 6,4 mg/3 l
2,13 mg/1 l
2,13 g/cbm

Rückstand: Ölige Flüssigkeit, sowie ein kristallisierter Niederschlag.
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Tiefe Rotfärbung mit bläulichem Einschlag. Eisessigzugabe: Gelbfärbung mit rötlichem Schimmer. Das läßt vor allem auf das Vorhandensein von Polynitroverbindungen des Benzols schließen.

Der Aetherauszug ist gelblich gefärbt!
Die Farbreaktion ist sehr stark positiv und tritt sofort ein.

Saure Fraktion: 23,7 mg/3 l
7,9 mg/1 l
7,9 g/cbm

Rückstand: Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe: Tiefbraun.
Geruch: Bittermandelartig (stark).
Farbprüfung: Tiefe Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe stark abgeschwächt wird und eine leichte Gelbtönung annimmt. Das deutet auf Trinitrobenzoesäure hin.

Der Aetherauszug ist gelb gefärbt!
Die Farbreaktion ist sehr stark positiv und tritt sofort ein.

Das Abwasser enthält also ganz bedeutende Mengen von Nitroverbindungen (insbesondere Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols und Trinitrobenzoesäure). Daß es eine große Giftigkeit besitzt, beweist allein schon das akute Auftreten des Massensterbens von Fischen. Es stellt somit eine direkte Gefahrenquelle dar.

Eine auf Grund dieser Abwasseruntersuchungen später vorgenommmene Kontrolle des Leitungswassers ergab folgendes Ergebnis:

Leitungswasser vom 15. 8. 1941:

Entnahme 15. 8. 1941 um 16 Uhr.
Temperatur: 12° C.
Farbe: Klar, hell.
Reaktion: Neutral (Lackmus).
PH-Wert: 6,5.
Geruch: Unspezifisch.

Neutralfraktion: 2,6 mg/3 l
0,86 mg/1 l
0,86 g/cbm

Rückstand: Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe: Gelb.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Zuerst Grünfärbung, die dann in eine violette übergeht. Nach Eisessigzugabe: Gelblichrotfärbung. Das läßt auf ein Gemisch schließen, das neben Nitrobenzolen und -toluolen noch andere Nitroverbindungen enthält.

Es liegt bei der Farbreaktion wahrscheinlich wieder ein Überlagerungsvorgang vor, der auf einer veränderten Zusammensetzung der Nitroverbindungen im Wasser beruht.

Saure Fraktion: 7,2 mg/3 l
2,4 mg/1 l
2,4 g/cbm

Rückstand: Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Die Fraktion löst sich in Wasser mit kongosaurer Reaktion, die auf Sulfosäuren schließen läßt. Trinitrobenzoesäure dürfte nur wenig vorhanden sein, da die Gelbfärbung mit Alkali gering bleibt. Die Anteile dieser Fraktion bestehen also zum größten Teil aus anderen sauren Nitroverbindungen, die ja nicht alle die für Trinitrobenzoesäure spezifische Reaktion geben.

Die Farbreaktion in ihrem gering positiven Ausfall beruht auf einer veränderten Zusammensetzung der Nitroverbindungen im Wasser.

Aus dem gefundenen Ergebnis ist zu entnehmen, daß im Leitungswasser sich Nitroverbindungen befinden und nachweisen lassen. Da bei Vergiftungen mit denselben die akuten Erscheinungen fehlen können, so können sich doch als Folge im Laufe der Zeit chronische Vergiftungen einstellen. Besonders dann, wenn eine Wasserversorgung von anderer Stelle aus nicht möglich ist.

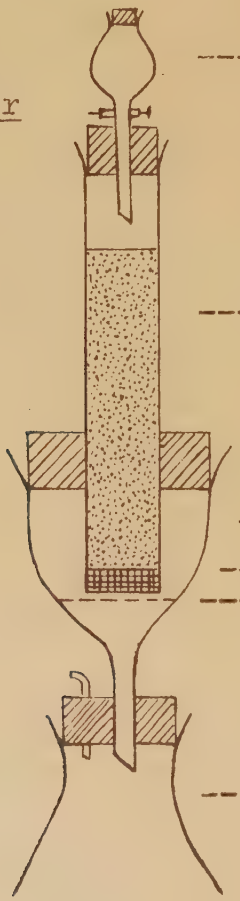
Eine Unschädlichmachung des Abwassers wurde nun im Kleinversuch zu erreichen versucht. Dabei stand die Möglichkeit, durch „Filtration auf adsorptiver Grundlage" positive Ergebnisse zu erzielen, im Vordergrund. Dr. Hesse hatte bei den Feststellungen der Verfahren zur Bestimmung organischer Nitroverbindungen im Abwasser die Beobachtung gemacht, daß Aluminiumoxyd bei der Durchfiltration von Abwasser diesem gefärbte Substanz entzieht, die Anteile von neutralen bzw. von sauren Nitroverbindungen enthält und die, als im Abwasser fehlend erkannt, sich dem Aluminiumoxyd nicht wieder entziehen läßt. Damit war ein Hinweis auf ein Adsorptionsverfahren gegeben, d. h., daß Adsorptionsmittel auf ihre Fähigkeit, dem Abwasser organische Nitroverbindungen zu entziehen, zu untersuchen waren.

Durchführung des Adsorptionsverfahrens:

Zur Durchführung braucht man eine Filterapparatur, die leicht zu errichten ist (siehe Zeichnung). Das Filterrohr, in das die Säule des Adsorbens eingefüllt wird, ist zylindrisch und erlaubt ein über den ganzen Querschnitt gleichmäßig starkes Abfließen der zu filternden Abwassermenge. Es ist in einen Goochvorstoß eingepaßt und steht auf einer Porzellansiebplatte. Diese Anordnung sitzt auf einer großen Glasflasche, die für die Aufnahme des durchgefilterten Abwassers bestimmt ist. Oben trägt sie einen Tropftrichter, der die gleichmäßige Zugabe der ungefilterten Lösung gestattet. Am unteren Ende des Filterrohres befindet sich ein Wattepfropf als Grundlage für das Adsorptionsmittel. Dem Aufbau der Apparatur schließt sich das Einfüllen des jeweiligen Adsorptionsmittels an. Dabei ist folgendes zu beachten: Es dürfen in der Säule des Adsorbens keine Risse und Rinnen entstehen, weil ein homogen gefülltes Rohr Voraussetzung für eine sachgemäße Adsorption und für die Beseitigung von Fehlerquellen ist. Trockene Mittel werden einfach einge-

schüttet (Feststampfung ist nicht unbedingt erforderlich), z. T. ist auch Einschlämmung nötig (vor allem bei gröberen Mitteln, damit sie sich gleichmäßig verteilen). Nach dergestalt vorbereitetem Rohr wird die eigentliche Filtration angeschlossen. Das Aufgießen und weitere Nachfließen des Lösungsmittels geschieht langsam, dabei soll der erste Flüssigkeitsanteil die Oberfläche gleichzeitig benetzen. Dadurch wird das Entstehen von Störungen im Gefüge der Füllmasse verhindert. Der Tropftrichter gestattet ein gleichmäßiges Nachfließen des Abwassers, das nun durch das Adsorptionsmittel fließt und unten als Filtrat abläuft. Wichtig ist ferner, daß die Oberfläche der Füllmasse ständig mit der Flüssigkeit des Abwassers bedeckt bleibt, um Schrumpfungen der Säule zu vermeiden, die ein Abfließen über den gesamten Querschnitt verhindern und Änderungen des Adsorptionsvermögens hervorrufen können.

Apparatur:
Kleinfilter



Bei der Wahl der Adsorptionsmittel war folgendes zu beachten: Adsorption ist die Eigenschaft fester Körper, umgebende Stoffe auf ihrer Oberfläche zu verdichten und ist daher von deren Größe abhängig. An und für sich kann man zur Adsorption alle pulverisierbaren oder sonst fein teilbaren Stoffe verwenden. Voraussetzung dabei ist, daß sie in dem angewandten Solvent unlöslich sind und sonst keinerlei störende Einwirkungen zeigen. Die Wahl des Adsorptionsmittels ist daher entscheidend für das Gelingen der Abtrennung der z. B. in diesem Falle vorliegenden organischen Nitroverbindungen. Stark wirksame Adsorptionsmittel nennt man aktive. Eine planmäßige Aktivierung der einzelnen Adsorptionsmittel wird oft vorgenommen, um erhöhte Adsorptionsresultate zu erreichen. Es gibt ferner unbekannte Faktoren, welche die Verwendung eines ganz bestimmten Adsorbens bevorzugen lassen. Die Anforderungen an ein Adsorptionsmittel können verschiedener Natur sein. Bei Versuchen in wässeriger Lösung darf das Adsorptionsmittel sich nicht im Wasser lösen, auch darf es kein Wasser binden oder aufquellen, da sonst Störungen in der Adsorption auftreten.

Für vorliegende Versuche kamen aus diesen Erwägungen heraus vorwiegend anorganische Adsorptionsmittel in Betracht, z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxyd u. a. In Betrachtung war noch zu ziehen, daß für die Brauchbarkeit die Korngröße des Adsorptionsmittels wichtig ist. Grobe nehmen wenig Substanz auf, allzu feine lassen wässerige Lösungen schlecht filtrieren.

In einer Reihe von Versuchen wurden nun in Frage kommende Adsorptionsmittel auf ihre Eignung, das Abwasser unschädlich zu machen, geprüft.

Technische Angaben: Höhe des Filterrohres: 30,9 cm
Durchmesser des Filterrohres: 1 cm
Höhe des Adsorptionsmittels im Filterrohr: 25,5 cm

Nach Einfüllung der jeweiligen Adsorptionsmittel werden 3 l Abwasser durchfiltriert. Das Filtrat unterliegt anschließend den bereits angegebenen analytischen Verfahren. Um für alle Versuche Vergleiche anstellen zu können, wird für die Reihenuntersuchung stets dasselbe Abwasser gebraucht: Abwasser vom 10. 7. 1941, dessen Ergebnisse als mittlere Werte (Norm) angesehen werden.

Es wurden folgende Resultate erzielt:

Ergebnisse der Reihenuntersuchung:

Versuch mit Aktivkohle (Berkefeld):

Die Berkefeldsche Aktivkohle ist ein spezifisch aktiviertes Adsorptionsmittel. Sie besitzt eine verhältnismäßig große Oberflächengröße. Sie vermag daher im allgemeinen relativ große Mengen zu adsorbieren. Wie allen Adsorptionskohlen ist ihr ein Entfärbungsvermögen zu eigen. Diese Tatsache muß berücksichtigt werden, da ja im Abwasser Farbstoffe enthalten sind.

Da nun im Abwasser Nitroverbindungen in gelöster und ungelöster (kolloidaler) Form vorkommen, die positive Adsorption aber mit dem Molekulargewicht der gelösten Stoffe steigt, so ist anzunehmen, daß die Berkefeldsche Aktivkohle einen positiven Nutzeffekt zeigt.

Filtrat:
Farbe: Leicht grünlich.
Reaktion: Neutral.
Geruch: Undeutlich bittermandelartig.
Dauer der Filtration: 12 Stunden. (Dies gilt auch für alle weiteren Versuche.)

Neutralfraktion:	43,1 mg/3 l 14,36 mg/1 l 14,36 g/cbm	Rückstand: Zum größten Teil flüssig, zu einem kleinen Teil kristallisiert. Farbe: Gelbbraun. Geruch: Bittermandelartig. Farbprüfung: Blaurote Färbung, die bei Zusatz von Eisessig in Gelbrot umschlägt. Das deutet auf ein Gemisch von Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols hin.
Saure Fraktion:	53,2 mg/3 l 17,73 mg/1 l 17,73 g/cbm	Rückstand: Fester, zum Teil kristallischer Niederschlag. Farbe: Gelbbraun. Geruch: Bittermandelartig. Farbprüfung: Gelbbraune Färbung, die bei Eisessigzugabe abgeschwächt wird und gelbliche Farbe annimt. Das spricht für Trinitrobenzoesäure.

Die Untersuchung ergibt Werte, die sehr hoch liegen und weit die Mengen überschreiten, die im ungefilterten Abwasser gefunden wurden. Es muß also angenommen werden, daß die Kohle bei der Filtration Stoffe an das Wasser abgegeben hat. Gleichzeitig beweist die Stärke der Farbreaktionen, daß wesentliche Mengen der Nitroverbindungen nicht entfernt worden sind.

Diese Annahme wird besonders gerechtfertigt durch folgenden Versuch: 3 l Aqua dest. werden durch die Berkefeld-Kohle gefiltert. Nach Ausziehung des Filtrats mit Aether nach dem angegebenen analytischen Verfahren zeigen sich in der Neutralfraktion und in der sauren Fraktion Rückstände mit negativem Ausfall der Farbreaktionen. Da Aqua dest. keine aetherlöslichen Substanzen enthält, so können die Rückstände nur von der Kohle herrühren.

Eine Adsorptionsverdrängung scheint bei dem Abwasserversuch nicht vorzuliegen, da ja die Nitroverbindungen noch im Filtrat in relativ großer Menge, die etwa den Abwasserwerten entspricht, vorliegen. Es werden also wahrscheinlich Stoffe außerhalb der Adsorptionsverdrängung abgegeben. Die Annahme, daß sich unter dem katalytischen Einfluß der Kohle die Aetherlöslichkeit der Nitroverbindungen erhöht, oder daß unter demselben infolge Oxydationsvorgängen sich mehr Nitrokörper gebildet haben, läßt sich aus diesen Gründen nicht aufrecht erhalten.

Die Berkefeldsche Aktivkohle zeigt also keine unschädlichmachende, auf Adsorption beruhende Wirkung.

Daß im Filtrat tatsächlich Nitrokörper vorhanden sind, beweist ein weiterer Versuch mit Tetrabase: Es zeigen sich die dieser Farbreaktion eigenen Farbumschläge.

Es muß noch angemerkt werden, daß die braungelbe Färbung der Wasserprobe durch die Filtration fast ganz verschwunden ist. Entfärbung ist also nicht gleichbedeutend mit Entgiftung!

Die Berkefeldsche Aktivkohle kann daher als ungeeignet betrachtet werden.

Versuch mit Wofatit M:

Wofatit M ist ein Erzeugnis der I. G. Farbenindustrie (Farbenfabrik Wolfen, Kreis Bitterfeld, Anorg. Abtlg.). Vor der Durchfiltration des Abwassers unterliegt er einer Vorbehandlung, die nach einer Vorschrift genau durchgeführt werden muß: Vor dem Einfüllen wird er durch mehrstündiges Einlegen in Wasser auf seinen Quellungsendzustand gebracht. Anschließend wird er in das Filterrohr eingeschlämmt. Dann wird sehr verdünnte Schwefelsäure durch den Wofatit filtriert, bis am unteren Ablauf deutlich kongosaure Reaktion gegeben wird. Anschließend wird Wofatit durch eine Behandlung mit NaOH-Lösung in den Arbeitszustand versetzt, indem man nunmehr so lange die verdünnte NaOH-Lösung durchfiltriert, bis das Filtrat deutlich alkalisch ist. Man läßt nun den Wofatit eine halbe Stunde unter der Lauge stehen. Anschließend drückt man den Rest der Lauge aus dem Filter und zwar mit Aqua dest.

Nach dieser Vorbehandlung werden 3 l Abwasser (10. 7. 1941) durchfiltriert.

Filtrat:
Farbe: Grüngelb.
Reaktion: Neutral.
Geruch: Undeutlich bittermandelartig.

Neutralfraktion: 4,2 mg/3 l
1,4 mg/1 l
1,4 g/cbm
Rückstand: Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe: Gelb.
Geruch: Bittermandelölartig.
Farbprüfung: Schwache Blaufärbung mit rötlichem Einschlag, die bei Eisessigzugabe gelblichrot wird. Das beweist das Vorhandensein von Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols.

Saure Fraktion: 7,6 mg/3 l
2,53 mg/1 l
2,53 g/cbm
Rückstand: Ölige Flüssigkeit und geringe Kristallbildung.
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Gelbbraunfärbung mit Lauge, die bei Eisessigzugabe zu einer schwachen Gelbfärbung vermindert wird. Das deutet auf Trinitrobenzoesäure hin.

Eine Zonenbildung in der Adsorptionsmasse ist nicht festzustellen. Aus den Werten ergibt sich im Vergleich zum ungefilterten Abwasser, daß qualitativ eine verschwindend geringe Menge von Nitroverbindungen zurückgehalten worden ist. Der größte Teil der Nitroverbindungen befindet sich im Filtrat, was die Farbreaktionen eindeutig beweisen. Der nach Vorschrift behandelte Wofatit M ist also ungeeignet zur Unschädlichmachung des Abwassers.

Ein anderer Versuch mit Wofatit M ergibt folgendes Resultat:
Vor der Filtration unterliegt Wofatit M einer Vorbehandlung, die ohne NaOH durchgeführt wird. Durch die eingeschlämmte Wofatitmasse wird lediglich verdünnte Schwefelsäure geschickt, bis am unteren Ablauf kongosaure Reaktion gegeben wird. Dann wird mit Aqua dest. nach-

gespült. Nach dieser Vorbehandlung werden 3 l Abwasser (10. 7. 1941) durchgefiltert.

Filtrat:

Farbe: Schwach hellgelb.
Reaktion: Neutral.
Geruch: Undeutlich bittermandelartig.

Neutralfraktion:	3,0 mg/3 l 1,0 mg/1 l 1,0 g/cbm	Rückstand: Teils flüssig, teils kristallisiert. Farbe: Gelb. Geruch: Bittermandelartig. Farbprüfung: Schwache Blaurotfärbung, die bei Eisessigzugabe in Gelbrot umschlägt. Es sind also Polynitroverbindungen des Benzols und Toluols vorhanden.
Saure Fraktion:	6,9 mg/3 l 2,3 mg/1 l 2,3 g/cbm	Rückstand: Teils flüssig, teils kristallisiert. Farbe: Gelbbraun. Geruch: Bittermandelartig. Farbprüfung: Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe eine Abschwächung erfährt. Es sind also saure Nitrokörper vorhanden, vor allem Trinitrobenzoesäure.

Eine Zonenbildung in der Adsorptionsmasse ist nicht festzustellen. Die Werte ergeben im Vergleich zum ungefilterten Abwasser eine Verminderung der Substanz. Da sich aber im Filtrat noch relativ große Mengen von Nitroverbindungen befinden, so kann auch dieses Ergebnis als negativ angesehen werden.

Versuch mit Aluminiumoxyd:

Für vorliegenden Versuch wird Aluminiumoxyd genommen, das aus technischem Aluminiumhydroxyd durch Erhitzen gewonnen wird (nach Dr. Hesse). Es ist sehr wirksam und billig. Da es wie alle anderen Aluminiumoxydpräparate stark basisch reagiert, dadurch aber Umlagerungen und andere unerwünschte Störungen bewirken kann, so wird vor der Filtration des Abwassers neutralisiert. Es wird so lange verdünnte H Cl durch die in das Rohr gefüllte Filtermasse von Aluminiumoxyd geschickt, bis am unteren Ablauf saure Reaktion gegeben wird. Dann erfolgt Durchspülung mit Aqua dest. Nach dieser Vorbehandlung werden 3 l Abwasser (10. 7. 1941) durchfiltriert.

Filtrat:

Farbe: Hell, klar.
Reaktion: Neutral.
Geruch: Undeutlich bittermandelartig.

Neutralfraktion: 4,5 mg/3 l
1,5 mg/1 l
1,5 g/cbm

Rückstand : Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe : Gelb.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Blaurotfärbung, die bei Eisessigzugabe in Gelbrot umschlägt. Das beweist das Vorhandensein von Polynitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols.

Saure Fraktion: 10,9 mg/3 l
3,63 mg/1 l
3,63g/cbm

Rückstand : Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe : Gelbbraun.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Mit Lauge Gelbbraunfärbung. Bei Eisessigzugabe starke Abschwächung des Farbtones. Es sind also saure Nitroverbindungen, vor allem Trinitrobenzoesäure, vorhanden.

Während der Filtration des Abwassers verfärbt sich die Filtermasse zonenweise :

---- 2 cm: schwarzbraun

---- 8 cm: hellbraun

---- 10 cm: gelb

Höhe der Adsorptionsschicht: 25,5 cm

---- 5,5 cm: hellbraun

---- 1 cm(Watteschicht): hellgelb

Aus den gelieferten Werten ist zu entnehmen, daß Aluminiumoxyd für Nitroverbindungen keine Adsorptionsfähigkeit besitzt, da diese denen des ungefilterten Abwassers gleichen. (Geringe Abweichungen sind durch das Prüfungsverfahren als solches bedingt.) Die Zonenbildung beweist, daß Aluminiumoxyd im Abwasser vorkommende Farbstoffe zurückhält. Hier zeigt sich also wiederum, daß man zwischen Entfärbung und Entgiftung scharf unterscheiden muß.

Ein weiterer Versuch mit Aluminiumoxyd wird in zwei Etappen durchgeführt. Die Filtratmenge, die geliefert wird bis zu dem Augenblick, in dem die von oben nach unten fortschreitende Zonenbildung den unteren Rand der Adsorptionsschicht erreicht, wird getrennt von der restlichen, dann noch folgenden Filtratmenge, mit Aether ausgezogen und untersucht.

(Erster Ablauf : 2 575 ccm. Restlicher Ablauf : 425 ccm.)

Die addierten Werte der getrennt untersuchten beiden Abläufe ergeben :

Neutralfraktion: 4,56 mg/3 l
1,52 mg/1 l
1,52 g/cbm

Rückstand : Die Untersuchung durch Farbprüfung ergibt in beiden Fällen ein positives Ergebnis für das Vorhandensein von Nitroverbindungen.

Saure Fraktion: 11,04 mg/3 l
3,68 mg/1 l
3,68 g/cbm

Da die Werte mit geringen Abweichungen, die durch das Prüfungsverfahren bedingt sind, denen des ungefilterten Abwassers gleichen, so kann abschließend gesagt werden, daß Aluminiumoxyd keine unschädlichmachende Wirkung für das Abwasser besitzt.

Da die Ergebnisse des Filtrationsversuches mit Aluminiumoxyd nicht in Einklang mit der von Dr. Hesse beobachtenden Wirkung zu bringen sind, so wird ein erneuter Versuch durchgeführt. Die Bedingungen dazu bleiben die gleichen, lediglich das Abwasser wird vor der Filtration mit H Cl angesäuert, bis es gerade kongosauer wird. (Die Wirkung der Adsorptionsfähigkeit für Nitroverbindungen war bei einem Versuch mit angesäuertem Abwasser beobachtet worden : Dr. Hesse.)

Filtrat:

Farbe : Hell, klar.
Reaktion : Sauer.
Geruch : Bittermandelartig (undeutlich).

Neutralfraktion: 3,8 mg/3 l
1,26 mg/1 l
1,26 g/cbm

Rückstand : Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe : Gelb.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Blaurotfärbung. Bei Eisessigzugabe Umschlag in Gelbrot. Das spricht für das Vorhandensein von Polynitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols.

Saure Fraktion: 8,8 mg/3 l
2,93 mg/1 l
2,93 g/cbm

Rückstand : Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe : Gelbbraun.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Gelbbraunfärbung. Bei Eisessigzugabe Abschwächung des Farbtones. Das deutet vor allem auf Trinitrobenzoesäure hin.

Während der Filtration des Abwassers verfärbt sich die Filtermasse zonenweise. Die Zonenbildung, die von oben nach unten an Intensität der Färbung abnimmt, erreicht den unteren Rand der Filtermasse nicht.

Aus den Werten ist zu entnehmen, daß in beiden Fraktionen in ziemlich gleichmäßigem Verhältnis ein ganz geringer Nutzeffekt erreicht

worden ist. In diesem Falle besitzt also Aluminiumoxyd geringe Adsorptionsfähigkeit für Nitroverbindungen, die aber für die Unschädlichmachung des Abwassers keine Bedeutung besitzt. Es ist daher ungeeignet.

Versuch mit Frankonit KL :

Frankonit KL (Pfirschinger Mineralwerke, Kitzingen/Rh.) gehört zur Gruppe der Bleicherden (saure Silicate des Aluminiums) und ist sehr wirksam, besonders bei der Aufteilung wässeriger Flüssigkeiten. Es reagiert an sich schon kongosauer. Mittels H Cl wird es gereinigt und aktiviert, ist also auch für saure Lösungen ohne weiteres brauchbar.
Der Versuch selbst ist nicht durchführbar, da eine Durchfiltration von 3 l Abwasser sich als nicht möglich herausstellt.
Um eine Durchfiltration zu erreichen, wird Frankonit KL zu gleichen Teilen mit Seesand homogen durchmischt, da die Mitverwendung eines gröberen Materials die Durchflußmöglichkeit erhöht. Auch in diesem Falle tritt keine genügende Filtration ein. Frankonit KL ist daher als ungeeignet zu betrachten.

Versuch mit Permutit :

Permutite sind zu Adsorptionszwecken im allgemeinen recht brauchbar. Besonders bekannt ist der für vorliegenden Versuch verwandte synthetische Zeolith — Decalso = Decalso Folin Size von „The Permutit Company, 330 west, 42nd street, N. Y., N. Y., U. S. A.". Eine Vorbehandlung ist nicht nötig.

Filtrat:
Farbe : Gelblichrot.
Reaktion : Neutral.
Geruch : Undeutlich bittermandelartig.

Neutralfraktion: 3,8 mg/3 l
1,26 mg/1 l
1,26 g/cbm
Rückstand : Zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert.
Farbe : Gelb.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Blaurotfärbung, die bei Eisessigzugabe in Gelbrot umschlägt. Es sind also Polynitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, vorhanden.

Saure Fraktion: 12,6 mg/3 l
4,2 mg/1 l
4,2 g/cbm
Rückstand : Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe : Gelbbraun.
Geruch : Bittermandelartig.
Farbprüfung : Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe stark abgeschwächt wird. Das weist vor allem auf Trinitrobenzoesäure hin.

Während der Filtration des Abwassers verfärbt sich die Filtermasse zonenweise : Die obersten 2 cm der Adsorptionsschicht zeigen eine gelbbraune Farbe, dann folgt eine hellgelbe Zone von 21,5 cm Höhe, die untersten 2 cm der Schicht bleiben unverändert. Es werden also Farbstoffe des Abwassers zurückgehalten.

Die geringe Verschiebung der quantitativen Werte gegenüber dem ungefilterten Abwasser besitzt keine Bedeutung. Da sich die Nitroverbindungen im Filtrat nachweisen lassen, ist Permutit als ungeeignet anzusehen.

Versuche mit einer in drei verschiedenen Formen vorliegenden Kohle liefern folgende Ergebnisse:

Versuch mit Aktivkohle I:

Aktivkohle I (Vereinigte Farbwerke, A.-G., Düsseldorf) ist in spezifischer Weise aktiviert und sehr wirksam.

Filtrat:
Farbe: Hell, klar.
Reaktion: Neutral.
Geruch: Unspezifisch.

Neutralfraktion: 2,2 mg/3 l
0,73 mg/1 l
0,73 g/cbm
Rückstand: Relativ geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Gelblich.
Geruch: Bittermandelartig (schwach).
Farbprüfung: Minimale Blaurotfärbung. Bei Eisessigzugabe Umschlag in ein schwaches Gelbrot. Die Reaktion ist relativ schwach positiv, beweist aber noch das Vorhandensein von Nitroverbindungen, hauptsächlich von Nitroderivaten des Benzols und Toluols.

Saure Fraktion: 5,7 mg/3 l
1,9 mg/1 l
1,9 g/cbm
Rückstand: Relativ geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Gelblichbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Schwache Gelblichbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe fast verschwindet. Die Reaktion ist relativ schwach, beweist aber das Vorhandensein von sauren Nitrokörpern, besonders von Trinitrobenzoesäure.

Während der Filtration verfärben sich nur die obersten Schichten der Adsorptionsmasse in kaum sichtbarem Maße fahlgelblich.

Die gelieferten Werte zeigen ganz deutlich einen adsorptiven Effekt. Die Neutralfraktion des Filtrats enthält nur noch 49,0% an Nitroverbindungen, die saure Fraktion 57,1%. Gegenüber dem ungefilterten Abwasser (10. 7. 1941) sind damit verschwunden an Substanz: in der

Neutralfraktion 51,0% und in der sauren Fraktion 42,9%.

Die qualitative Prüfung durch die Anwendung der Farbreaktionen beweist dies durch den schwach positiven Ausfall derselben.

Aktivkohle I kann daher zur Unschädlichmachung des Abwassers in Betracht gezogen werden, da sie rund 50% der organischen Verunreinigungen adsorbiert, die Nitroverbindungen wohl in noch höherem Maße (nach der Stärke der Farbreaktion geschätzt).

Versuch mit Aktivkohle II:

Aktivkohle II ist eine spezifisch aktivierte Kohle der Vereinigten Farbwerke, A.-G., Düsseldorf.

Filtrat:
Farbe: Hell, klar.
Reaktion: Neutral.
Geruch: Undeutlich bittermandelartig.

Neutralfraktion: 3,3 mg/3 l
1,1 mg/1 l
1,1 g/cbm
Rückstand: Zum größten Teile flüssig, zu einem geringen Teil kristallisiert.
Farbe: Gelb.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Blaurote Färbung, die bei Eisessigzugabe in Gelbrot umschlägt. Nitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, sind also vorhanden.

Saure Fraktion: 9,2 mg/3 l
3,06 mg/1 l
3,06 g/cbm
Rückstand: Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Gelblichbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe abgeschwächt wird. Saure Nitrokörper, vor allem Trinitrobenzoesäure, sind also vorhanden.

Während der Filtration verfärben sich nur die obersten Schichten der Füllmasse.

Die gefundenen Werte zeigen nur eine geringe Abnahme der Nitroverbindungen im Filtrat, die keine praktische Bedeutung besitzt. Aktivkohle II ist deshalb zur Unschädlichmachung nicht geeignet, obwohl sie weitgehend entfärbt.

Versuch mit Aktivkohle III:

Aktivkohle III ist ebenfalls ein Erzeugnis der Vereinigten Farbwerke, A.-G., Düsseldorf.

Filtrat:
Farbe: Hell, klar
Reaktion: Neutral.
Geruch: Undeutlich bittermandelartig.

Neutralfraktion: 3,6 mg/3 l
1,2 mg/1 l
1,2 g/cbm
Rückstand: Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Gelb.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Blaurote Färbung, die bei Eisessigzugabe in Gelbrot umschlägt. Nitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, sind also vorhanden.

Saure Fraktion: 9,9 mg/3 l
3,3 mg/1 l
3,3 g/cbm

Rückstand: Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig.
Farbprüfung: Gelblichbraunfärbung, die nach Eisessigzugabe sich abschwächt. Saure Nitrokörper, vor allem Trinitrobenzoesäure, sind demnach vorhanden.

Während der Filtration Zonenbildung nur in den obersten Schichten. Da auf Grund der Farbreaktionen Nitroverbindungen sich im Filtrat nachweisen lassen, und die quantitative Feststellung nur eine geringe Abnahme ergibt, so kann Aktivkohle III als ungeeignet angesehen werden. Ein zweiter Versuch mit Aktivkohle III, der feststellen soll, ob sich diese nach längerem Gebrauch einstellt, fällt negativ aus.

Versuch mit Floridin XXF:

Floridin XXF gehört zur Gruppe der Bleicherden, ist ein fein gemahlenes, sonst unvorbehandeltes Naturprodukt. (H. Bensmann, Bremen.) Die Untersuchung des Filtrats in der angegebenen Weise ergibt die Unbrauchbarkeit dieses Adsorptionsmittels, da qualitativ und quantitativ sich im Filtrat keine Änderung zeigt.

Versuch mit Floridin XS:

Floridin XS (H. Bensmann, Bremen) ist gröber dispers als Floridin XXF und hat sandartigen Charakter. Für die Unschädlichmachung des Abwassers ist es ebenfalls ungeeignet.

Versuch mit Silica-Gel:

Silica-Gel ist ein kieselsäureartiges Adsorptionsmittel. Es erweist sich als unbrauchbar.

Versuche mit anderen Aluminiumpräparaten:

Sie ergeben keinerlei positive Resultate.

Versuche mit anderen Adsorptionsmitteln:

Andere Adsorptionsmittel (z. B. Magnesiumoxyd, Calciumoxyd u. a.) zeigen keine, bzw. nur geringe, daher praktisch nicht bedeutsame Adsorptionswirkung.

Die Untersuchung von Adsorptionsmitteln auf ihre Fähigkeit, dem hier vorliegenden Abwasser Nitroverbindungen zu entziehen, ergibt also, daß die hierfür in Frage kommenden Adsorptionsmittel durchweg nicht brauchbar sind. Lediglich ein Präparat, die Aktivkohle I der Vereinigten Farbwerke, Düsseldorf, zeigt ein Adsorptionsvermögen, das eine Unschädlichmachung zu etwa 50% erlaubt. In weiteren Versuchen mit Aktivkohle I wird diese nun auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Reihenversuch mit Aktivkohle I:

Die Versuche werden mit Abwasser durchgeführt, das besonders große Mengen von Nitroverbindungen enthält (Abwasser vom 26. 7. 1941). Nach Einfüllung der Aktivkohle I in das Filterrohr (Höhe des Adsorptionsmittels im Filterrohr = 25,5 cm) werden jeweils 3 l Abwasser nacheinander durch die Filtermasse geschickt. Die Filtration liefert folgende Ergebnisse:

1. Durchgang :

Filtrat:
Farbe : Hell, klar.
Reaktion : Neutral (Lackmus).
PH-Wert : 6,7 (Verschiebung zum Neutralpunkt hin).
Geruch : Unspezifisch.

Neutralfraktion: 3,1 mg/3 l
1,03 mg/1 l
1,03 g/cbm

Rückstand : Die Menge ist relativ sehr gering. Ölige Flüssigkeit.
Farbe : Schwach gelblich.
Geruch: Bittermandelartig (schwach).
Farbprüfung : Schwache Blaurotfärbung, die bei Eisessigzugabe in schwaches Gelbrot umschlägt. Das deutet auf das Vorhandensein von wenig Polynitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, hin.

Die Farbreaktion ist schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Saure Fraktion; 5,8 mg/3 l
1,93 mg/1 l
1,93 g/cbm

Rückstand : Relativ geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe : Gelbbraun.
Geruch: Bittermandelartig (schwach).
Farbprüfung : Leichte Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe verschwindet. Das spricht vor allem für Vorhandensein von Trinitrobenzoesäure.

Die Farbreaktion ist schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Während der Filtration des Abwassers verfärben sich die obersten Kohlenschichten in einer Höhe von 5,5 cm bräunlich. Aus den gelieferten Werten ist zu ersehen, daß eine Menge Substanz aus dem Filtrat entschwunden ist :

In der Neutralfraktion fehlen 1,10 mg / 1 l,
in der sauren Fraktion fehlen 5,97 mg / 1 l.

Diese Mengen sind in der Filtermasse enthalten, d. h. sie sind adsorbiert worden.

Von der Neutralfraktion des Filtrats sind nur noch 48,5% vorhanden, von der sauren Fraktion nur noch 24,4%.

An Substanz sind somit durch die Aktivkohle I adsorbiert worden :
In der Neutralfraktion 51,5%,
in der sauren Fraktion 75,6%.

Aktivkohle I besitzt also ein recht gutes Adsorptionsvermögen. Die noch im Filtrat vorhandenen Mengen von Nitroverbindungen sind relativ gering.

Weitere 3 l Abwasser werden nun als zweiter Durchgang durch die Filtermasse geschickt :

2. Durchgang :

Filtrat:
Farbe : Hell, klar.
Reaktion : Neutral (Lackmus).
PH-Wert : 6,7. Verschiebung zum Neutralpunkt hin.
Geruch : Unspezifisch.

Neutralfraktion: 2,8 mg/3 l
0,93 mg/1 l
0,93 g/cbm

Rückstand: Geringe Menge. Ölige Flüssigkeit.
Farbe: Schwach gelblich.
Geruch: Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung: Schwache Blaurotfärbung, die bei Eisessigzugabe in schwaches Gelbrot umschlägt. Es sind also Polynitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, vorhanden.

Die Farbreaktion ist schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Saure Fraktion: 5,5 mg/3 l
1,83 mg/1 l
1,83 g/cbm

Rückstand: Geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung: Leichte Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe verschwindet. Saure Nitroverbindungen, vor allem Trinitrobenzoesäure, sind vorhanden.

Die Farbreaktion ist schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Während der Filtration werden weitere 9,5 cm der Filtermasse bräunlich verfärbt.

Die gelieferten Werte liegen unter denen des ersten Durchgangs.
Im Filtrat sind noch vorhanden:

In der Neutralfraktion 43,7%,
in der sauren Fraktion 23,2%.

An Substanz werden somit durch die Aktivkohle I adsorbiert:
In der Neutralfraktion 56,3%, das entspricht einer Menge von 1,20 mg,
in der sauren Fraktion 76,8%, das entspricht einer Menge v. 6,07 mg (pro l).

Das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle I ist im zweiten Durchgang somit angestiegen. Dies beruht vermutlich auf der Verdichtung der Säule, wodurch die kolloidalen Anteile besser zurückgehalten werden und die Filtration auch etwas langsamer erfolgt.

3 l Abwasser werden nun als dritter Durchgang durch die Filtermasse geschickt:

3. Durchgang:

Filtrat:

Farbe: Hell, klar.
Reaktion: Neutral (Lackmus).
PH-Wert: 6,9.
Geruch: Unspezifisch.

Neutralfraktion: 2,3 mg/3 l
0,76 mg/1 l
0,76 g/cbm

Rückstand: Relativ geringe Menge. Ölige Flüssigkeit.
Farbe: Schwach gelblich.
Geruch: Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung: Ganz schwache Blaurotfärbung. Bei Eisessigzugabe Umschlag in schwaches Gelbrot. Nitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, sind damit nachweisbar.

Die Farbreaktion ist sehr schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Saure Fraktion: 5,0 mg/3 l
1,66 mg/1 l
0,76 g/cbm

Rückstand: Geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert
Farbe: Gelbbraun.
Geruch: Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung: Leichte Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe verschwindet. Das deutet in erster Linie auf Trinitrobenzoesäure hin.

Die Farbreaktion ist sehr schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Während der Filtration werden weitere 4,5 cm der Filtermasse bräunlich gefärbt.

Die Werte liegen unter denen des ersten und zweiten Durchgangs.

An Nitroverbindungen sind im Filtrat noch vorhanden:
Neutralfraktion: 35,7%,

Saure Fraktion: 21,0%.

An Substanz werden somit durch die Aktivkohle I adsorbiert:
Neutralfraktion: 64,3%, das entspricht einer Menge von 1,37 mg/1 l,
Saure Fraktion: 79,0%, das entspricht einer Menge von 6,24 mg/1 l.
Im dritten Durchgang ist somit das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle I weiter angestiegen.

3 l Abwasser werden nun als 4. Durchgang durch die Filtermasse geschickt:

4. Durchgang:

Filtrat:
Farbe: Hell, klar.
Reaktion: Neutral (Lackmus).
PH-Wert: 6,9.
Geruch: Unspezifisch.

Neutralfraktion: 2,2 mg/3 l
0,73 mg/1 l
0,73 g/cbm

Rückstand: Sehr geringe Menge. Ölige Flüssigkeit.
Farbe: Schwach gelblich.
Geruch: Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung: Ganz schwache Blaurotfärbung. Bei Eisessigzugabe Umschlag in schwaches Gelbrot. Das deutet auf das Vorhandensein von geringen Mengen von Nitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, hin.

Die Farbreaktion ist sehr schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Saure Fraktion: 4,8 mg/3 l
1,60 mg/1 l
1,60 g/cbm

Rückstand: Sehr geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe: Schwach gelbbraun.
Geruch: Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung: Leichte Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe verschwindet. Das deutet in erster Linie auf geringe Mengen von Trinitrobenzoesäure hin.

Die Farbreaktion ist sehr schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Während der Filtration verfärben sich weitere 4,5 cm der Filtermasse bräunlich.

Die Werte liegen unter denen des ersten, zweiten und dritten Durchgangs.

An Nitroverbindungen sind im Filtrat noch vorhanden :
Neutralfraktion : 34,4%,
Saure Fraktion : 20,3%.

An Substanz werden somit durch die Aktivkohle I adsorbiert :
Neutralfraktion : 65,6%, das entspricht einer Menge von 1,40 mg/1 l,
Saure Fraktion : 79,7%, das entspricht einer Menge von 6,30 mg/1 l.
Im 4. Durchgang ist somit das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle I erneut angestiegen. Die gefundenen Werte sind zugleich die günstigsten, die bei der Filtration des Abwassers durch Aktivkohle I erreicht werden.

3 l Abwasser werden nun als 5. Durchgang durch die Filtermasse geschickt :

5. Durchgang :

Filtrat:

Farbe : Hell, klar.
Reaktion : Neutral (Lackmus).
PH-Wert : 6,6.
Geruch : Unspezifisch.

Neutralfraktion: 3,7 mg/3 l
1,23 mg/1 l
1,23 g/cbm
Rückstand : Geringe Menge. Ölige Flüssigkeit.
Farbe : Schwach gelblich.
Geruch : Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung : Schwache Blaurotfärbung. Nach Eisessigzugabe Umschlag in Gelbrot. Nitroverbindungen, vor allem des Benzols und Toluols, sind vorhanden.

Die Farbreaktion ist schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Saure Fraktion: 7,9 mg/3 l
2,63 mg/1 l
2,63 g/cbm
Rückstand : Geringe Menge. Teils flüssig, teils kristallisiert.
Farbe : Gelbbraun.
Geruch : Schwach bittermandelartig.
Farbprüfung : Schwache Gelbbraunfärbung, die bei Eisessigzugabe verschwindet. Das deutet in erster Linie auf Trinitrobenzoesäure hin.

Die Farbreaktion ist schwach positiv und entspricht in ihrer Intensität dem quantitativen Wert.

Während der Filtration verfärben sich weitere 2 cm der Filtermasse bräunlich.

Die Werte liegen über denen des ersten bis vierten Durchgangs.

An Nitroverbindungen sind im Filtrat noch vorhanden :

Neutralfraktion : 57,8%,
Saure Fraktion : 33,3%.

An Substanz werden somit durch die Aktivkohle I adsorbiert :
Neutralfraktion : 42,2%, das entspricht einer Menge von 0,90 mg/1 l,
Saure Fraktion : 66,7%, das entspricht einer Menge von 5,27 mg/1 l.

Im fünften Durchgang ist somit das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle I geringer geworden. Das Adsorbens beginnt sich zu erschöpfen. Die adsorbierten Mengen von Nitroverbindungen sind aber immer noch relativ groß.

Die Aktivkohle I adsorbiert auf Grund der Ergebnisse der fünf Durchgänge an organischer Substanz durchschnittlich :

Neutralfraktion : 56,0%,
Saure Fraktion : 75,6%.

Dadurch wird ihre Brauchbarkeit zur Unschädlichmachung des Abwassers bewiesen.

Weitere Filtrationen von Abwasser ergeben nun ein stetes Ansteigen zu den Werten des ungefilterten Abwassers hin. Beim 6. Durchgang überschreitet die Verfärbung (bräunliche Zonenbildung) den unteren Rand der Adsorptionsmasse. Das Filtrat nimmt von diesem Augenblick an wieder einen rötlichgelben Schimmer an. Beim 10. Durchgang werden wieder die Werte des ungefilterten Abwassers (26. 7. 1941) erreicht. D. h. die Aktivkohle ist erschöpft.

Über die Versuche mit Aktivkohle I kann abschließend folgendes gesagt werden :

Aktivkohle I zeigt, nachdem andere Adsorptionsmittel sich als ungeeignet erweisen, ein Adsorptionsvermögen für im Abwasser aus Sprengstoff-Fabriken vorhandene organische Nitroverbindungen. Die Adsorption ist zwar keine vollständige, daher genügt sie den praktischen Erfordernissen nur bedingt, weil eine volkommene Reinigung des Abwassers angestrebt wird. Das Abwasser wird im Mittel zu 65,8% von den Nitrokörpern gereinigt. Dieser Durchschnittswert ergibt sich aus den %-Anteilen der neutralen (56,0%) und der sauren Fraktion (75,6%). Im Abwasser selbst verbleiben nach dieser Feststellung somit noch 34,2% der im ungefilterten Abwasser vorhandenen aetherlöslichen organischen Stoffe. Das bedeutet :

Abwasser vom 26. 7. 1941 :

Ungefiltert:	Gefiltert (Filtrat):
Neutralfraktion : 2,13 mg/1 l	Durch Adsorption werden 65,8%
Saure Fraktion : 7,9 mg/1 l	der Nitroverbindungen aus dem
	Abwasser entfernt : 6,60 mg/1 l
	= 6,60 g/cbm
Gesamtmenge der	Im gefilterten Abwasser verbleiben
Nitroverbindungen : 10,03 mg/1 l	weiterhin noch : 3,43 mg/1 l
= 10,03 g/cbm	(34,2%) = 3,43 g/cbm

Abwasser vom 10. 7. 1941 :

(Abwasser mit Durchschnittswerten, das zur Prüfung der verschiedenen Adsorptionsmittel verwendet wurde.)

Ungefiltert:	Gefiltert (Filtrat):
	Adsorbierte Menge : 3,18 mg/1 l
Gesamtmenge der	(65,8%) = 3,18 g/cbm
Nitroverbindungen : 4,83 mg/1 l	Im gefilterten Abwasser verbleiben
4,83 g/cbm	weiterhin : 1,65 mg/1 l
	(34,2%) = 1,65 g/cbm

Wie die Beispiele ergeben, wird ein recht bedeutsamer Erfolg durch Adsorption mit Aktivkohle I erzielt. Die nach Adsorption noch im Abwasser (Filtrat) vorhandenen Mengen von Nitroverbindungen sind relativ sehr gering. Die Schädlichkeit des Abwassers nimmt dadurch in demselben Maße prozentual ab. Die Anwendung von Aktivkohle I zur praktischen Durchführung einer Reinigung von Abwässern aus Sprengstoff-

Fabriken ist aus diesen Gründen durchaus zu rechtfertigen, auch wenn die Reinigung keine vollkommene sein wird, zumal verhältnismäßig große Mengen von Abwasser bewältigt werden können.
Die im Kleinversuch benutzte Adsorptionssäule von Aktivkohle I hat ein Gewicht von 12,135 g. Diese Menge entgiftet 15 l Abwasser (5 Durchgänge à 3 l) zu 65,8%. 1000 g Aktivkohle I entgiften dann 1236,09 l Abwasser.

1 g Aktivkohle I entgiftet nach dieser Berechnung durchschnittlich 1,236 l Abwasser zu obigem Prozentwert. Unter Zugrundelegung der Werte des Abwassers vom 10. 7. 1941 entspricht das einer durchschnittlich adsorbierten Menge von 3,93 mg/1 g Aktivkohle I.

Zusammenfassung :

1. Die Unschädlichmachung von Abwässern aus Sprengstoff-Fabriken durch bisher bekannte Verfahren der Abwasserreinigung ist nicht, bzw. nur in ungenügendem Maße, zu erreichen.

   Neutralisation, Fällung und Abscheidung der organischen Nitroverbindungen mit anschließender Filterung sind zwar praktisch teilweise durchführbar. Der erreichte Erfolg ist relativ gering und steht in einem ungünstigen Verhältnis zum ursprünglichen Zweck. Die Durchführung selbst ist nur durch größere Anlagen möglich.

2. Die Unschädlichmachung durch **Filtration auf adsorptiver Grundlage** ist möglich und praktisch durchführbar. Sie wird erreicht durch Anwendung der Aktivkohle I (Vereinigte Farbwerke, A.-G., Düsseldorf). Das Abwasser wird zu 65,8% von organischen Fremdstoffen befreit.

   Der erreichte Erfolg ist als relativ groß zu betrachten und steht in einem günstigen Verhältnis zum ursprünglichen Zweck. Die Durchführung ist in einem großen und in einem kleinen Rahmen möglich. Die Anwendung von anderen Adsorptionsmitteln zeigt negative Resultate.

3. Ein weiteres Verfahren zur Unschädlichmachung der Abwässer wird von Dr. Hesse angegeben : **Schaumverfahren.** Es ist ein Adsorptionsverfahren und beruht auf dem Gedanken, daß die Adsorption sich ja an der Grenze von „flüssig — fest" oder „flüssig — gasförmig" abspielen kann. Durch Einblasen von Gas (CO_2, Luft usw.) in das Abwasser bilden sich große Mengen von Schaumblasen. Die Häutchen (umgebenden Hüllen) dieser Schaumblasen besitzen ein Adsorptionsvermögen, d. h. sie vermögen Substanz an ihrer Oberfläche zu verdichten. Nach Adsorption der Abwassersubstanzen werden die Schaumblasen von der Wasseroberfläche entfernt (Abkämmen) und vernichtet. Durchführung ist nur durch Bau besonderer,dazu geeigneter Anlagen zu erreichen.

4. **Kombinierte Verfahren :** Durch Anwendung aller aufgeführten Möglichkeiten läßt sich wahrscheinlich eine Unschädlichmachung von Sprengstoff-Fabrikabwässern vollkommen erreichen. Die Durchführung ist dann allerdings nur in großem Rahmen durchführbar und bedarf großer, kostspieliger Anlagen.

Das geeignetste Verfahren für die Praxis scheint die Anwendung von Aktivkohle I zu sein.

Um es in großem Rahmen durchzuführen, können Anlagen von relativ einfacher und billiger Bauart verwendet werden, in denen das Abwasser

in großen Filtern (evtl. Druckfiltern) oder in Mischbecken mit der Aktivkohle I in innige Berührung gebracht wird.

Im kleinen Rahmen kann dieses Verfahren überall angewandt werden: z. B. in jedem Haushalt. Das ist von größter Wichtigkeit, wenn im Leitungswasser oder sonstigen Trink- und Brauchwasser das Auftreten von Nitroverbindungen festgestellt wird. Insbesondere dann, wenn eine Wasserversorgung von anderer Stelle aus nicht oder nur unter schwierigen Umständen möglich ist. Um der bestehenden Gefahr entgegenzutreten, kann eine weitgehende Unschädlichmachung mit Aktivkohle I erfolgen. Das kann auf folgende Weise geschehen:

1. Filterapparate, die mit Aktivkohle I gefüllt sind, werden an die Wasserleitung angeschlossen (Druckfilter). Am geeignetsten dazu sind Berkefeld-Filter. Wenn man die Vergleichsmaße des Kleinversuchsfilters zugrunde legt, so ergibt sich:

Versuchsfilter:
Inhalt (bei einer Höhe von 25,5 cm und einem Durchmesser von 1 cm): 20,0175 cm^3 = 12,135 g Kohle. Querschnittsgröße: 0,785 cm^2. Je 1 g Kohle entgiften 1,236 l Abwasser, 1000 g 1236,09 l.

Berkefeld-Filter:

Inhalt (bei einer Höhe von 25,5 cm und einem Durchmeser von 8,5 cm): 1446,2643 cm^3 = 876,753 g Kohle. Querschnittgröße: 56,7162 cm^3.
Der Inhalt dieses Berkefeld-Filters ist bei diesen Maßen 72,25 mal größer als der des Versuchsfilters. Das bedeutet, daß 876,753 g Kohle 1083,666 l Abwasser zu 65,8% entgiften. Bei einer Füllung des Filters mit 1000 g Kohle werden somit 1236,09 l Abwasser bewältigt.

2. Ebenso einfach durchzuführen ist folgendes Verfahren:

Man füllt das mit Nitroverbindungen verunreinigte Wasser in große Vorratsgefäße, am besten in Zentrifugenaufsätze oder Eimer. Das abgefüllte Wasser wird sodann mit Aktivkohle versehen. Da nach obigen Berechnungen auf 1l Wasser etwa 0,809 g Kohle kommen (1 l wird durch 0,809 g Kohle gereinigt, 1000 l durch 809 g), so gibt man auf 3 l Wasser einen gestrichenen Eßlöffel voll Aktivkohle I = etwa 2,5 g. Das entspricht der geforderten Menge von 2,427 g / 3 l. Die Menge der zugegebenen Kohle richtet sich nach der Wassermenge, die gereinigt werden soll. Die Mischung wird anschließend gut umgerührt. Dann wird das Wasser durch Filterpapier gefiltert. Es fließt klar und farblos ab. In der Praxis scheinen sich auch die vielfach vorhandenen Milchfilter zu bewähren.

Die Untersuchung hat ergeben, daß beide Verfahren praktisch durchführbar sind und den Ergebnissen des Kleinversuchs entsprechen. Aus zeitbedingten Umständen heraus ist besonders das letztere Verfahren bereits in der Praxis mit relativ gutem Erfolg angewandt worden, zumal Aktivkohle I leicht und billig zu beschaffen ist. Die Kohle selbst ist nicht ohne weiteres regenerierbar und wird am besten nach Erschöpfung vernichtet. Weitere Möglichkeiten stehen noch aus.

Tabellarische Zusammenstellung.

I. Abwasserwerte (ungefiltert):

	30. 6. 41	10. 7. 41	26. 7. 41	15. 8. 41
Neutral:	2,7 mg/l	1,5 mg/l	2.13 mg/l	1,03 mg/l
Sauer:	7,446 mg/l	3,33 mg/l	7,9 mg/l	2,16 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	10,146 mg/l	4,83 mg/l	10,03 mg/l	3,19 mg/l

	26. 8. 41
Neutral:	1,6 mg/l
Sauer:	3,4 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	5,0 mg /l

II. Abwasserwerte (gefiltert):

a: Vergleichswert: Abwasser vom 10. 7. 1941 (ungefiltert):

Neutral:	1,5 mg/l
Sauer:	3,33 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	4,83 mg /l

b: Abwasser vom 10. 7. 1941 (gefiltert):

	Aktivkohle (Berkefeld)		Wofatit M (1. Versuch)	Wofatit M (2. Versuch)
Neutral:	14,36 mg/l		1,4 mg/l	1,0 mg/l
Sauer:	17,73 mg/l	(Kohle gibt Stoffe ab!)	2,53 mg/l	2,3 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	32,09 mg/l		3,93 mg/l	3,3 mg/l

	Aluminium-oxyd (1. Versuch)	Aluminium-oxyd (2. Versuch)	Aluminium-oxyd (3. Versuch)	Frankonit KL
Neutral:	1,5 mg/l	1,52 mg/l	1,26 mg/l	—
Sauer:	3,63 mg/l	3,68 mg/l	2,93 mg/l	—
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	5,13 mg/l	5,20 mg/l	4,19 mg/l	—

	Permutit	Aktivkohle I	Aktivkohle II	Aktivkohle III
Neutral:	1,26 mg/l	0,73 mg/l	1,1 mg/l	1,2 mg/l
Sauer:	4,2 mg/l	1,9 mg/l	3,06 mg/l	3,3 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	5,46 mg/l	2,63 mg/l	4,16 mg/l	4,5 mg/l

	Floridin XXF	Floridin XS	Silicagel	And. Adsorptionsmittel
Neutral:	—	—	—	—
Sauer:	—	—	—	—

III. Abwasser durch Aktivkohle I gefiltert:

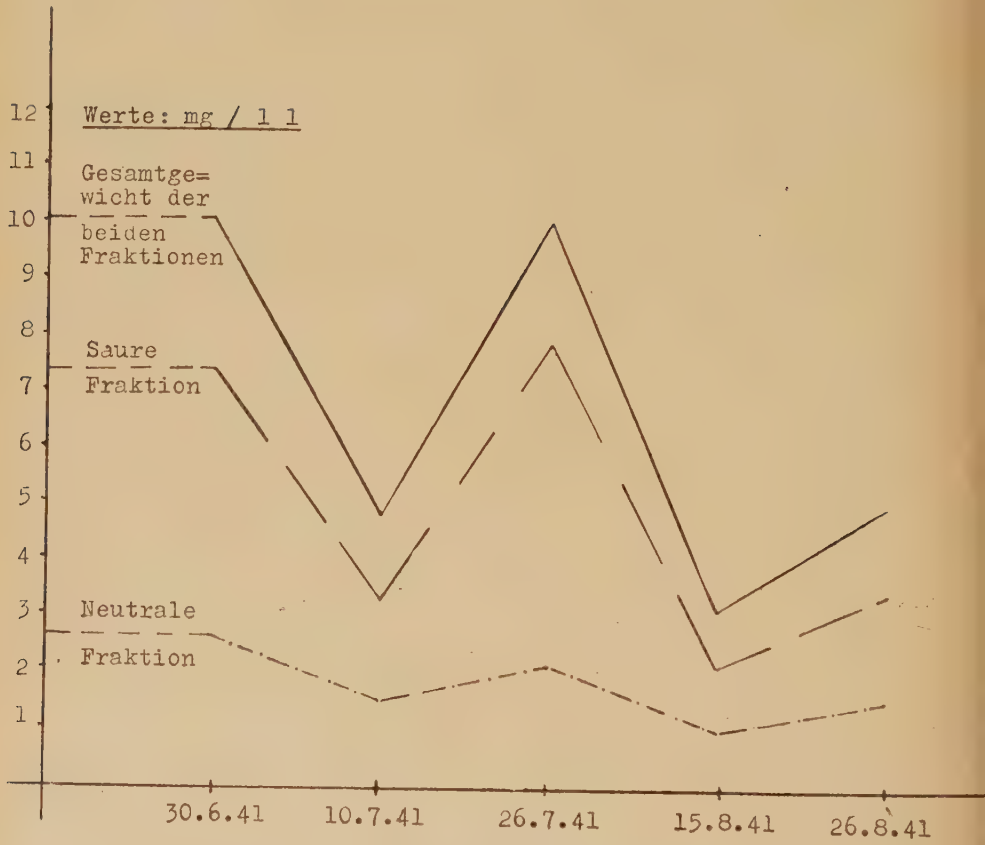
a: Vergleichswert: Abwasser vom 26. 7. 1941 (ungefiltert):

Neutral:	2,13 mg/l
Sauer:	7,9 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	10,03 mg/l

b: Abwasser vom 26. 7. 1941 (gefiltert):

	1. Durchgg.	2. Durchgg.	3. Durchgg.	4. Durchgg.	5. Durchgg.
Neutral:	1,03 mg/l	0,93 mg/l	0,76 mg/l	0,73 mg/l	1,23 mg/l
Sauer:	1,93 mg/l	1,83 mg/l	1,66 mg/l	1,60 mg/l	2,63 mg/l
Gesamtgewicht der beiden Fraktionen:	2,96 mg/l	2,76 mg/l	2,42 mg/l	2,33 mg/l	3,86 mg/l

Graphische Darstellung:



I. Abwasserwerte: Abwasser ungefiltert.

I. Abwasserwerte : Abwasser ungefiltert.

II. Abwasserwerte: Abwasser vom 10.7.41 gefiltert.

Werte: mg / l l

Vergleichswert:

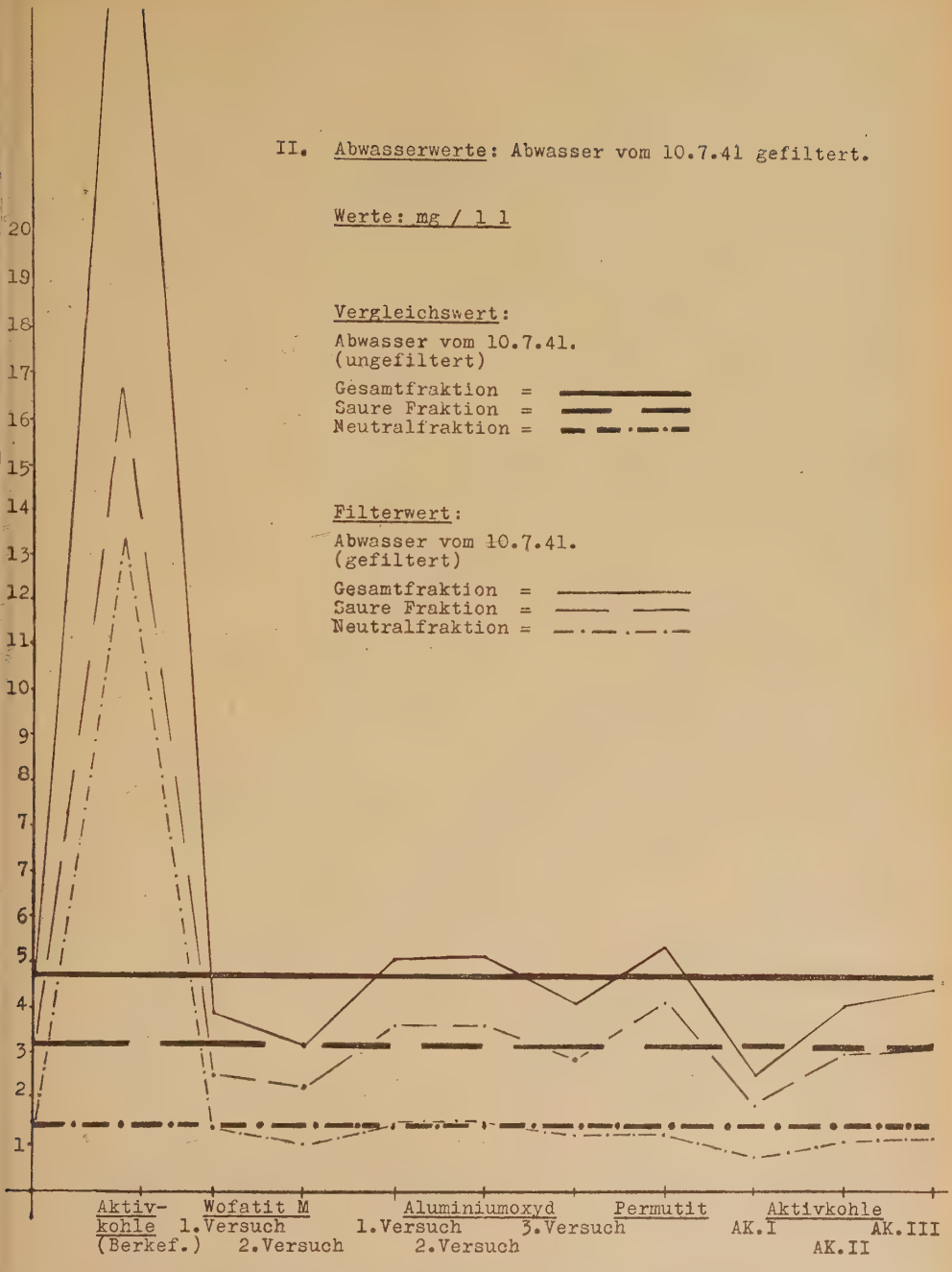
Abwasser vom 10.7.41.
(ungefiltert)

Gesamtfraktion =
Saure Fraktion =
Neutralfraktion =

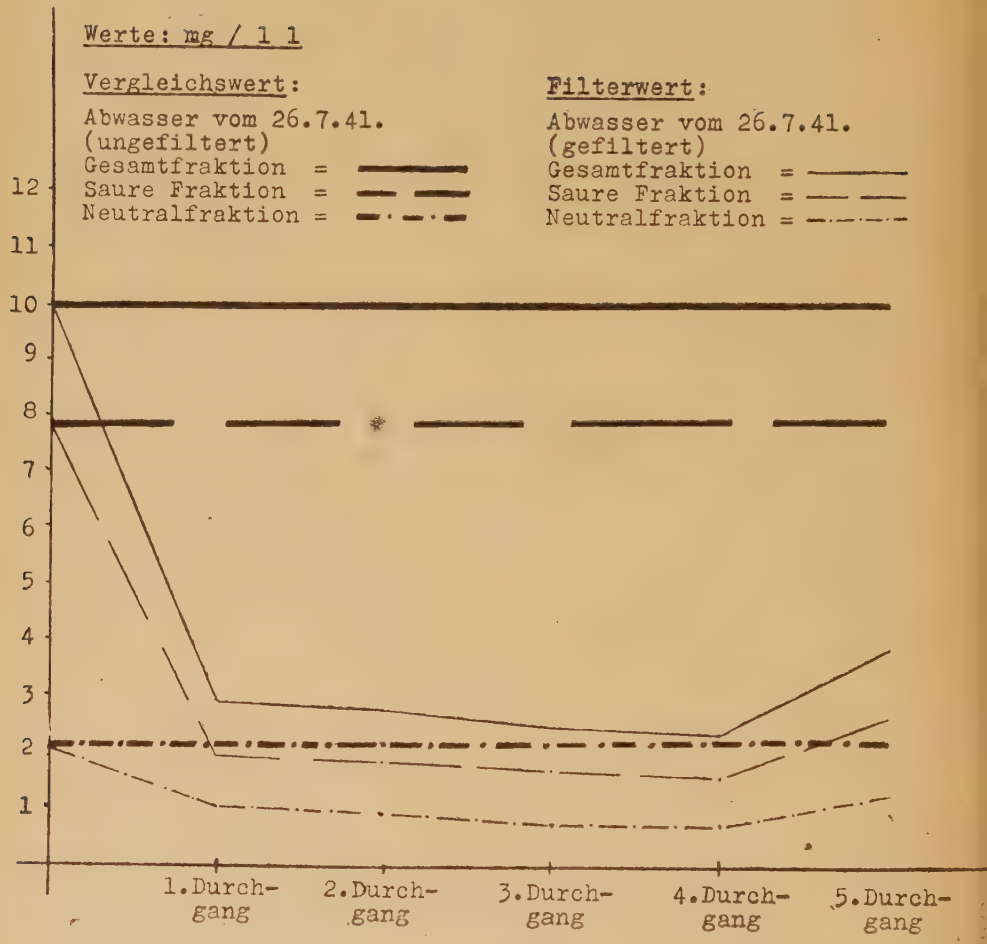
Filterwert:

Abwasser vom 10.7.41.
(gefiltert)

Gesamtfraktion =
Saure Fraktion =
Neutralfraktion =



II. Abwasserwerte : Abwasser vom 10. 7. 1941 : gefiltert.



III. Abwasserwerte: Abwasser vom 26.7.41 durch Aktivkohle I gefiltert.

III. Abwasser vom 26. 7. 1941 : Filterung durch Aktivkohle I.

Literatur.

1. Fr. Abel: Grundriß der Hygiene und Bakteriologie. 14./17. Auflage. S. Seemann-Verlag, Berlin, 1936. V. u. VIII. Kap.
2. C. Flügge: Grundriß der Hygiene. Julius Springer, Berlin, 1940.
3. Br. Böhm: Gewerbliche Abwässer. Otto Elsner — Verlagsgesellschaft, Berlin S 42.
4. A. Pritzkow: Schrifttum über gewerbliche Abwässer. Kleine Mitt.: Verein für Wasser-, Boden-, Lufthygiene, 1930. S. 6, 73, 158.
5. Zeitschrift für Hygiene: 1940. Bd. 122.
6. Wasserhygiene: 1938.
7. H. Bach: Streifblicke auf den derzeitigen Stand der Abwasserreinigungstechnik. Jahrbuch „Vom Wasser", IV, 120. Berlin, Verlag Chemie, 1930.
8. A. Peter: Versuche über Aktivkohleanwendung in der Wasserreinigung. Jahrbuch „Vom Wasser", 1936, 11.
9. R. Escales: Nitrosprengstoffe. Leipzig, Verlag von Velt & Co., 1915.
10. A. Stettbacher: Die Schieß- und Sprengstoffe. III. Teil: Die Nitrosprengstoffe. Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 1919.
11. Beilstein: Handbuch der organischen Chemie. IV. Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Julius Springer, Berlin, 1938.
12. Handbuch der Lebensmittelchemie. 8. Band (Wasser und Luft), I. Teil. Julius Springer, Berlin, 1939.
13. L. Lewin (Jude): Gifte und Vergiftungen. IV. Ausgabe des Lehrbuchs der Toxikologie. Verlag Georg Stilke, Berlin, 1929.
14. Chemisches Zentralblatt: Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Verlag Chemie, Berlin. - Landsteiner, Di Somma, Chase, Jakobs: Studien über die Sensibilisierung von Tieren mit einfachen chem. Verbindungen.
    1935, II, 2, S. 2543 — 1937, II, 1, S. 804
    1938, I, 2, S. 2565 — 1940, II, 2, S. 1321.
    1941, I, 2, S.1562
15. A. Feil: Das Dinitrophenol. Presse méd. 48, 1940.
16. Chemiker-Zeitung: Über die Giftigkeit der aliphatischen Nitroparaffine. 1941, S. 324.
17. Ohlmüller-Spitta: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. V. Auflage. Julius Springer, Berlin, 1931.
18. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden: Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Herausgegeben von Dr. J. D'Ans. Erster Teil: Allgem. Untersuchungsmethoden. Julius Springer, Berlin 1939. S. 179.
19. L. Zechmeister-L. v. Cholnoky: Die chromatographische Adsorptionsmethode. II. Auflage. Julius Springer, Wien 1938.
20. G. Hesse, Marburg/L.: 1. Gutachten über Abwässer einer Sprengstoff-Fabrik, 3. 6. 41.
    2. Gutachten vom 4. 6. 41.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Pfannenstiel für die Stellung des Themas und für die wertvollen Anregungen ergebenst zu danken.

Ferner bin ich Hern Dozenten Dr. G. Hesse, Chemisches Institut der Universität Marburg, für die Überlassung des technischen Materials zur Durchführung der Versuche und für freundliche Hilfeleistung bei der Ausführung des experimentellen Teils der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 15. 4. 1917 wurde ich in Obereisenhausen, Kreis Biedenkopf, als Sohn des Pfarrers Gustav Klein und seiner Ehefrau Helene, geb. Pfeifer geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch besuchte ich neun Jahre lang das Staatl. Reform-Real-Gymnasium zu Biedenkopf, an dem ich dann Ostern 1936 die Reifeprüfung ablegte. Nach Ableistung des Arbeitsdienstes trat ich im Oktober 1936 als Freiwilliger in die Wehrmacht ein und diente im I. R. 110 zu Mannheim und im Inf.-Lehr-Regt. zu Döberitz (Olymp. Dorf) für die Dauer von 2 Jahren. Im Oktober 1938 wurde ich nach Erfüllung der Wehrpflicht als Feldwebel und R.-O.-A. entlassen, um dann im Wintersemester 1938/39 mit dem Medizinstudium in Marburg zu beginnen. Dort bestand ich nach Ablauf der ersten beiden Semester das Vorphysikum am 10. 7. 1939. Im 3. und 4. Semester gehörte ich der Universität München an und legte daselbst am Ende des 4. Semesters im März 1940 das Physikum ab. Die folgenden ersten beiden klinischen Semester verbrachte ich in Marburg und in Freiburg. Anfang Mai 1941 wurde ich erneut zur Wehrmacht einberufen und war im 3. klinischen Semester als Angehöriger einer Studentenkompanie in Marburg immatrikuliert. Im Anschluß daran kam ich zur Feldtruppe und nahm im Winter 1941/42 vor Leningrad und am Wolchow am Ostfeldzug teil. Ende April 1942 kehrte ich nach Marburg zurück, um dort im Sommer mein 4. klinisches Semester zu verbringen. Ich beabsichtige, nach Ablauf von insgesamt 6 klinischen Semestern in Marburg mein Staatsexamen abzulegen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Marburg: Alverdes, Bach, Baumann, Becher, Becker, Benninghoff, Claussen, Fliege, Förster, Gremels, Grüneisen, Grüter, Jakobshagen, Kestermann, Klapp, Klewitz, Kretschmer, Lauber, Mattes, Meerwein, du Mesnil, Pfannenstiel, Ruete, Schmidt-Schleicher, Schwenkenbecher, Uffenorde, Versé, Winkler.

München: Bauer, Broemser, Dabelow, Hahn, Vogt.

Freiburg: Bergfeld, Bohnenkamp, Büchner, Kohlrausch, v. Pein, Siegert.